



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



EXCELENCIA
SEVERO
OCHOA
01/2013-06/2015
07/2017-06/2021
2025-2026



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Materiales Híbridos Multifuncionales Basados en Nano-unidades Estructurales Activas

Presentada por:

Manuel Melero Gutiérrez

Dirigida por:

Urbano Manuel Díaz Morales

Francesc Xavier Llabrés I Xamena

Valencia, Noviembre 2024

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mi familia, cuyo amor y paciencia incondicionales han sido mi mayor apoyo en cada etapa de este camino. A mis directores de tesis, Urbano y Xesc, les expreso mi más profundo agradecimiento por sus valiosos consejos y por estar siempre dispuestos a ayudarme a superar los desafíos que se presentaron. A mis compañeras de laboratorio, Bea, Marta, Raquel y Ali, y a Ale, quienes han compartido este viaje conmigo: gracias por las largas horas de discusión, los momentos de apoyo y por crear un ambiente de trabajo tan enriquecedor y estimulante. Su colaboración y amistad han sido fundamentales para mantener el ánimo y seguir adelante en todo momento.

Por último, quiero expresar mi profundo agradecimiento al Instituto de Tecnología Química (ITQ-UPV-CSIC) por proporcionarme los recursos necesarios para llevar a cabo esta investigación. Agradezco especialmente el apoyo financiero otorgado por el Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, a través del contrato predoctoral para la formación de doctores/as (PRE2018-084071), así como la financiación de los proyectos de investigación PID2020-112590GB-C21, CEX2021-001230-S, y el apoyo adicional de la Unión Europea a través del programa NextGeneration (PRTR-C17.I1) y de la Generalitat Valenciana (MFA/2022/003). Sin estas contribuciones, el desarrollo de esta tesis doctoral no habría sido posible.

Listado de publicaciones científicas

Melero, M.; Díaz, U.; Llabrés i Xamena, F.X. Sulfide organic polymers as novel and efficient metal-free heterogeneous Lewis acid catalysts for esterification reactions. *Mater. Chem. Front.*, **2023**, 7, 2443 – 2453.

Melero, M.; Díaz, U.; Llabrés i Xamena, F.X. Thiophene-Based Covalent Triazine Frameworks as Visible-Light-Driven Heterogeneous Photocatalysts for the Oxidative Coupling of Amines. *Molecules*, **2024**, 29, 1637.

RESUMEN

RESUMEN

En este trabajo de Tesis Doctoral, la investigación se ha centrado en el desarrollo sintético de diferentes materiales basados en polímeros orgánicos covalentes (COPs) para estudiar y mejorar sus propiedades catalíticas en reacciones de transformación orgánica de gran interés industrial. Tras la preparación de cada uno de los COPs de estudio, se han caracterizado sus propiedades estructurales y se ha determinado el correcto ensamblaje de las subunidades activas seleccionadas para ser integradas en las paredes estructurales de estos materiales y conferirles reactividades intrínsecas en diferentes aplicaciones como la catálisis heterogénea siendo ésta en concreto, la principal de estudio. La reactividad de estos materiales se ha evaluado teniendo en cuenta las subunidades activas presentes en su estructura, los mecanismos de reacción en procesos de transformaciones orgánicas, los cuales son un gran interés en el entorno industrial. Finalmente, se ha definido una plataforma de modificación post-sintética de materiales tipo COP para ajustar selectivamente las propiedades químicas de los mismos y de este modo, adaptar su afinidad hacia compuestos específicos.

Más específicamente, en el capítulo 3 se ha estudiado la esterificación de ácidos carboxílicos, que permite convertirlos a ésteres, es decir grupos funcionales más versátiles. Esta transformación se ha abordado desde el punto de vista de la catálisis heterogénea empleando COPs basados en subunidades sulfaradas: SOP-1 – SOP-4. El catalizador más eficiente para la esterificación de ácidos carboxílicos ha sido el denominado SOP-1, siendo este catalizador estable durante la reacción, pudiendo ser reciclado fácilmente. Además, el mecanismo de reacción en la esterificación de ácidos carboxílicos como el ácido levulínico con etanol ha sido catalizada por el material SOP-1 y se ha investigado el análisis cinético, resultando en una tendencia de pseudo primer orden.

En el capítulo 4, se ha investigado la reacción de acoplamiento fotooxidativo de aminas primarias como la bencilamina catalizada por materiales tipo COP basados en subunidades

de triazina y tiofeno, obtenidos mediante síntesis solvothermal. Este procedimiento es aplicable a una gran gama de sustratos como sulfuros aromáticos, compuestos muy demandados en la industria farmacéutica actual.

Por último, en el capítulo 5, se afronta el desarrollo de nuevas metodologías de modificación post-síntesis para la funcionalización de COPs con propiedades catalíticas mejoradas. Para ello, se ha seleccionado el material tipo COP TAPB-OMePDA basado en unidades estructurales de 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno y 2,5-dimetoxi-p-fenilendialdehído como materiales de partida para que mediante la reacción de Diels-Alder o la reacción de Povarov, se consigan incorporar compuestos orgánicos activos localizados en el interior de sus poros. En concreto, funcionalizaciones con grupos aldehído o imidazol permitirán ser precursores adecuados para ajustar y mejorar las propiedades existentes de los COPs dirigidos hacia el área de la catálisis, intercambio iónico y adsorción selectiva de gases.

ABSTRACT

ABSTRACT

In this Doctoral Thesis, the research has focused on the synthetic development of various materials based on covalent organic polymers (COPs) to study and enhance their catalytic properties in organic transformation reactions of great industrial interest. After the preparation of each COP under study, their structural properties were characterized, and the proper assembly of the selected active subunits was confirmed. These subunits were integrated into the structural walls of the materials to impart intrinsic reactivity in different applications, with heterogeneous catalysis being the primary focus. The reactivity of these materials was evaluated by considering the active subunits present in their structure and the reaction mechanisms in organic transformation processes, which are of great industrial interest. Finally, a platform for the post-synthetic modification of COP-type materials was established to selectively adjust their chemical properties and thereby tailor their affinity for specific compounds.

More specifically, Chapter 3 studied the esterification of carboxylic acids, which allows their conversion into esters, more versatile functional groups. This transformation was approached from the perspective of heterogeneous catalysis using COPs based on sulfur-containing subunits: SOP-1 – SOP-4. The most efficient catalyst for carboxylic acid esterification was SOP-1, which proved to be stable during the reaction and easily recyclable. Additionally, the reaction mechanism for the esterification of carboxylic acids, such as levulinic acid with ethanol, was catalyzed by SOP-1, and kinetic analysis was conducted, revealing a pseudo-first-order trend.

In Chapter 4, the photooxidative coupling reaction of primary amines, such as benzylamine, was investigated using COP-type materials based on triazine and thiophene subunits obtained through solvothermal synthesis. This procedure is applicable to a wide range of substrates, such as aromatic sulfides, which are highly demanded in today's pharmaceutical industry.

Finally, Chapter 5 addresses the development of new post-synthesis modification methodologies for the functionalization of COPs with enhanced catalytic properties. For this purpose, the COP-type material TAPB-OMePDA, based on structural units of 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene and 2,5-dimethoxy-p-phenylenedialdehyde, was selected as the starting material. Through the Diels-Alder reaction or the Povarov reaction, active organic compounds were incorporated into the pores of the material. Specifically, functionalizations with aldehyde or imidazole groups will serve as suitable precursors to fine-tune and improve the existing properties of COPs, particularly in the areas of catalysis, ion exchange, and selective gas adsorption.

RESUM

RESUM

En aquest treball de Tesi Doctoral, la investigació s'ha centrat en el desenvolupament sintètic de diferents materials basats en polímers orgànics covalents (COPs) per a estudiar i millorar les seues propietats catalítiques en reaccions de transformació orgànica de gran interès industrial. Després de la preparació de cadascun dels COPs d'estudi, s'han caracteritzat les seues propietats estructurals i s'ha determinat el correcte ensamblatge de les subunitats actives seleccionades per a ser integrades en les parets estructurals d'aquests materials i conferir-los reactivitats intrínseques en diferents aplicacions com la catàlisi heterogènia, sent aquesta, en concret, la principal d'estudi. La reactivitat d'aquests materials s'ha avaluat tenint en compte les subunitats actives presents en la seua estructura, els mecanismes de reacció en processos de transformacions orgàniques, els quals són de gran interès en l'entorn industrial. Finalment, s'ha definit una plataforma de modificació post-sintètica de materials tipus COP per a ajustar selectivament les propietats químiques d'aquests i d'aquesta manera, adaptar la seua afinitat cap a compostos específics.

Més específicament, en el capítol 3 s'ha estudiat l'esterificació d'àcids carboxílics, que permet convertir-los en èsters, és a dir, grups funcionals més versàtils. Aquesta transformació s'ha abordat des del punt de vista de la catàlisi heterogènia emprant COPs basats en subunitats sulfurades: SOP-1 – SOP-4. El catalitzador més eficient per a l'esterificació d'àcids carboxílics ha sigut el denominat SOP-1, sent aquest catalitzador estable durant la reacció, podent ser reciclat fàcilment. A més, el mecanisme de reacció en l'esterificació d'àcids carboxílics com l'àcid levulínic amb etanol ha sigut catalitzat pel material SOP-1 i s'ha investigat l'anàlisi cinètic, resultant en una tendència de pseudo primer ordre.

En el capítol 4, s'ha investigat la reacció d'acoblament fotooxidatiu d'amines primàries com la bencilamina catalitzada per materials tipus COP basats en subunitats de triazina i tiofè, obtinguts mitjançant síntesi solvotermal. Aquest procediment és aplicable a una gran varietat de substrats com sulfurs aromàtics, compostos molt demandats en la indústria farmacèutica actual.

Finalment, en el capítol 5, s'aborda el desenvolupament de noves metodologies de modificació post-síntesi per a la funcionalització de COPs amb propietats catalítiques millorades. Per a això, s'ha seleccionat el material tipus COP TAPB-OMePDA basat en unitats estructurals de 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzè i 2,5-dimetoxi-p-fenilendialdehid com a materials de partida perquè mitjançant la reacció de Diels-Alder o la reacció de Povarov, s'aconsegueixca incorporar compostos orgànics actius localitzats en l'interior dels seus porus. En concret, funcionalitzacions amb grups aldehid o imidazol permetran ser precursors adequats per a ajustar i millorar les propietats existents dels COPs dirigits cap a l'àrea de la catàlisi, intercanvi iònic i adsorció selectiva de gasos.

ÍNDICE

ÍNDICE

<u>Capítulo 1:</u> Introducción general.....	24
1.1 Química reticular.....	26
1.2 Materiales híbridos porosos.....	29
1.3 Diseño estructural de los COFs.....	42
1.4 Propiedades de los COPs.....	45
1.5 Síntesis de los COPs.....	52
1.6 Aplicaciones de los COPs.....	61
1.7 Referencias.....	86
<u>Capítulo 2:</u> Objetivos.....	106
<u>Capítulo 3:</u> Desarrollo de polímeros orgánicos covalentes (COPs) conformados por subunidades sulfuradas catalíticamente activas.....	110
3.1 Introducción.....	112
3.2 Discusión de los resultados.....	117
3.2.1 Síntesis y caracterización de materiales tipo SOP....	120
3.2.2 Adsorción de metales en solución acuosa en SOPs.	129
3.2.3 Esterificación de ácidos carboxílicos catalizada por SOPs.....	130
3.2.4 Tioesterificación de ácidos carboxílicos catalizada por SOPs.....	138
3.2.5 Mecanismo de reacción: reacción de esterificación catalizada por SOPs.....	140
3.3 Conclusiones.....	145
3.4 Referencias.....	147
<u>Capítulo 4:</u> Redes covalentes de triazina (CTFs) con subunidades de tiofeno fotoactivas.....	158
4.1 Introducción.....	160
4.2 Discusión de los resultados.....	168
4.2.1 Procedimiento experimental de materiales tipo CTF.	168
4.2.2 Síntesis y caracterización del material TP-CTF.....	176
4.2.3 Acoplamiento oxidativo fotocatalítico de aminas catalizado por el material TP-CTF.....	186

4.2.4 Actividad fotocatalítica en la oxidación de tioles aromáticos del material TP-CTF.....	195
4.3 Conclusiones.....	199
4.4 Referencias.....	201

Capítulo 5: Modificaciones post-síntesis de Polímeros Orgánicos Covalentes (COPs) para el desarrollo de nuevos materiales y propiedades.....

5.1 Introducción.....	212
5.1.1 Introducción de grupos funcionales.....	213
5.1.2 Intercambio de ligandos post-síntesis.....	223
5.1.3 Exfoliación de COPs laminares.....	225
5.1.4 Funcionalización por defectos.....	228
5.1.5 Intercalación de moléculas en COPs laminares.....	229
5.1.6 Selección del material COP de partida: TPAB-OMePDA.....	230
5.2 Discusión de los resultados.....	234
5.2.1 Caracterización y funcionalización del COP TAPB-OMePDA.....	236
5.2.2 Futuras vías de funcionalización adaptadas a aplicaciones específicas.....	243
5.3 Conclusiones.....	246
5.4 Referencias.....	246

Capítulo 6: Métodos experimentales.....

6.1 Técnicas de caracterización.....	260
6.1.1 Análisis Elemental.....	261
6.1.2 Análisis termogravimétrico.....	263
6.1.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (13C-CP/MAS-RMN) de estado sólido.....	266
6.1.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	269
6.1.5 Cromatografía gaseosa acoplada a ionización de llama (GC-FID).....	272
6.1.6 Isotermas de adsorción.....	274
6.1.7 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).....	275
6.1.8 Difracción de rayos X (DRX).....	278
6.1.9 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión acoplada a energía dispersiva de Rayos X (SEM-EDS y	

TEM-EDS).....	279
6.2 Procedimientos sintéticos.....	282
6.3 Procedimiento de post-modificación.....	286
6.4 Procedimientos catalíticos.....	287
6.5 Referencias.....	289
 <u>Capítulo 7</u> : Conclusiones generales.....	294
 <u>Anexo I</u> : Información complementaria asociado al Capítulo 3.....	298
 <u>Anexo II</u> : Información complementaria asociada al Capítulo 4.....	306

Capítulo 1. Introducción general

1.1 Química reticular

La química es una ciencia que se encarga de estudiar el comportamiento estructural de todos los elementos o materiales existentes y por descubrir, es decir, es una disciplina que establece la geometría que los átomos y las moléculas adoptan en el espacio. Instintiva e intuitivamente, como seres inteligentes y racionales que somos, solemos buscar la explicación de ciertos sucesos (“el porqué de las cosas”) e investigar con fundamentos sólidos cómo es posible que se unan los átomos para formar moléculas y cómo interaccionan las moléculas entre sí y explicar sus comportamientos. Una vez afianzados estos conocimientos básicos, la química nos ayuda a definir y controlar las estructuras y propiedades de los diversos materiales con el fin de malearlos y modificarlos expresándose en formas muy variadas, por ejemplo, moleculares (0D), monodimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D).

Antes de la aparición de la química reticular[1–4], la síntesis orgánica se ceñía a la obtención de moléculas discretas y poliméricas 1D. La síntesis inorgánica solía llevarse a cabo termodinámicamente para producir estructuras simétricas y extendidas a partir de subunidades estructurales sencillas. La química reticular ha desempeñado un papel importante desde hace más de 25 años ocupándose de la formación y ruptura controlada de enlaces moleculares para el desarrollo de nuevos materiales porosos de estructura cristalina uniendo bloques moleculares y empleando enlaces de marcada direccionalidad. De este mismo modo, cuando es necesario se pueden diseñar a partir de subunidades estructurales discretas y sencillas un material “a medida” según para el objetivo que se desee. Es por ello, muy frecuente abordar una estrategia previa con el objetivo de conseguir la geometría molecular y la disposición espacial de los átomos deseadas, debido a que éstas afectan considerablemente a las propiedades finales de los materiales.

Este gran descubrimiento permitió desarrollar la química más allá de las moléculas[5–8]. Los primeros materiales descritos

dentro de esta estrategia fueron los denominados Metal Organic Frameworks (MOFs) formados por la unión de iones metálicos generalmente conformados por metales de transición y ligandos orgánicos cargados como los carboxilatos. Este tipo de materiales permitieron ampliar el enfoque de la química inorgánica avanzada para crear estructuras complejas en las que dos o más tipos de ligandos se unen en posiciones geométricas y espaciales concretas. El desarrollo de estos materiales supuso un gran avance debido a la obtención de estructuras porosas y cristalinas con elevadas áreas superficiales, incluso superiores a las del resto de materiales ya conocidos. Además, los MOFs actualmente se han convertido en un tipo de materiales cristalinos de gran interés gracias a las enormes posibilidades de enlazar numerosos grupos inorgánicos y orgánicos presentes en una misma estructura porosa.

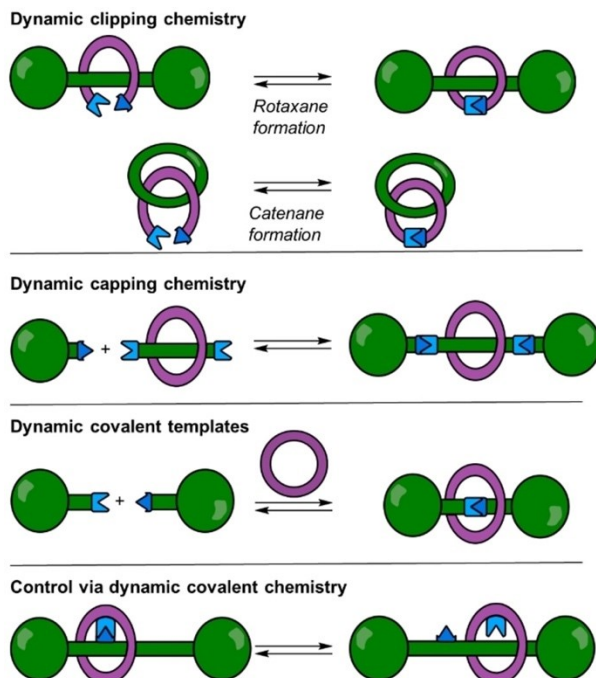


Figura 1.1 Representación de la química dinámica covalente. Reproducido con permiso de la referencia [9]. Copyright (2023) Eu. J. Org. Chem.

Posteriormente, apareció la síntesis reticular de materiales puramente orgánicos porosos y cristalinos que en combinación con la química dinámica covalente[10] (DCC por sus siglas en inglés) permitió el rápido desarrollo de los llamados Covalent Organic Polymers (COPs), un segundo tipo de estructuras reticulares compuestas íntegramente por la unión entre moléculas orgánicas a través de enlaces covalentes muy fuertes. Desde su descubrimiento, las reacciones sintéticas de COPs se han aplicado para una infinidad de transformaciones orgánicas y actualmente son destinados en diversidad de aplicaciones que abarca todas las disciplinas científicas existentes debido a que son materiales química, térmica y biológicamente estables dotados de elevadas áreas superficiales internas.

La química dinámica covalente, representada en la **Figura 1.1**[9] es un campo de la química que se centra en las reacciones reversibles de formación y ruptura de enlaces covalentes como la formación de iminas, el intercambio de disulfuros la acilación reversible y otras. A diferencia de los enlaces covalentes tradicionales, que suelen considerarse permanentes, los enlaces covalentes dinámicos pueden formarse y romperse en condiciones específicas. Esta naturaleza reversible permite a las moléculas autoensamblarse, autocorregirse y adaptarse. El concepto de química dinámica covalente fue propuesto por primera vez por Jean-Marie Lehn a principios de la década de 1990. Se basa en las reacciones reversibles entre grupos funcionales que pueden formar enlaces covalentes, como iminas, ésteres borónicos, disulfuros, hidrazonas y otros[11]. Estas reacciones reversibles suelen estar motivadas por cambios en el pH, la temperatura, la concentración u otros estímulos externos.

La naturaleza reversible de los enlaces covalentes dinámicos permite la formación de estructuras complejas y la adaptación de los sistemas químicos a su entorno[12]. Tiene aplicaciones en diversas áreas de la química, como la ciencia de materiales, la química supramolecular donde se permite crear redes complejas y sistemas de capacidad de respuesta, la administración de fármacos donde los enlaces covalentes dinámicos pueden utilizarse para modificar las tasas de

liberación de los principios activos y mejorar la orientación, y la catálisis.

1.2 Materiales Híbridos porosos

En los últimos años, los materiales híbridos porosos[13,14] han emergido como una clase de materiales versátiles y prometedores en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Estos materiales se caracterizan por combinar componentes inorgánicos y orgánicos en una misma red tridimensional con porosidad asociada, lo que les confiere propiedades únicas y altamente deseables.

Los materiales híbridos porosos presentan una arquitectura particular que combina las ventajas de los componentes inorgánicos[15], como la estabilidad estructural y las propiedades físicas específicas, con las características de los componentes orgánicos, como la flexibilidad estructural y la capacidad de modificación química. Esta combinación sinérgica de propiedades permite una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas, desde catálisis y almacenamiento de energía hasta separación de gases.

La síntesis de estos materiales se realiza a través de estrategias diferentes, como el método sol-gel, hidrotermal o solvotermal, permitiendo la obtención de estructuras porosas con una distribución controlada de tamaños de poro, forma y conectividad. Además, su caracterización química permite comprender su estructura y evaluar sus propiedades, haciendo uso de técnicas analíticas avanzadas como la microscopía electrónica, la difracción de rayos X, el análisis termogravimétrico o la adsorción de gases, entre otras, proporcionando información detallada sobre la morfología, estructura cristalina, estabilidad térmica, superficie específica y capacidad de adsorción de estos materiales.

De hecho, los materiales híbridos[16–19] representan una clase de materiales innovadores con una combinación única de propiedades derivadas de la interacción entre componentes inorgánicos y orgánicos, gracias a su capacidad

de adaptación y el ajuste de sus propiedades a través de modificaciones sintéticas de sus componentes estructurales. Esto los convierte en candidatos ideales para aplicaciones biomedicina, tal y como Esrafil et al.[20] describen en su trabajo, debido a que se caracterizan por su alta compatibilidad o inercia biológica.

En el campo de los materiales porosos, existen diversas clases de materiales con estructuras tridimensionales que presentan porosidad y propiedades únicas. Entre los diferentes tipos de materiales porosos, destacan las zeolitas, los materiales organosilíceos, Metal-Organic Frameworks (MOFs)[21], Porous Aromatic Frameworks (PAFs)[22], Hypercrosslinked Polymers (HCPs)[23] y los COPs[24].

a) Zeolitas

Las zeolitas[25] son una clase de materiales porosos inorgánicos altamente cristalinos que han sido ampliamente estudiados y utilizados en diversas aplicaciones debido a sus propiedades únicas. Estos materiales se componen de una estructura tridimensional constituida por tetraedros de aluminio y silicio unidos por enlaces covalentes de oxígeno puente (**Figura 1.2**) que forman canales y poros de tamaño molecular.

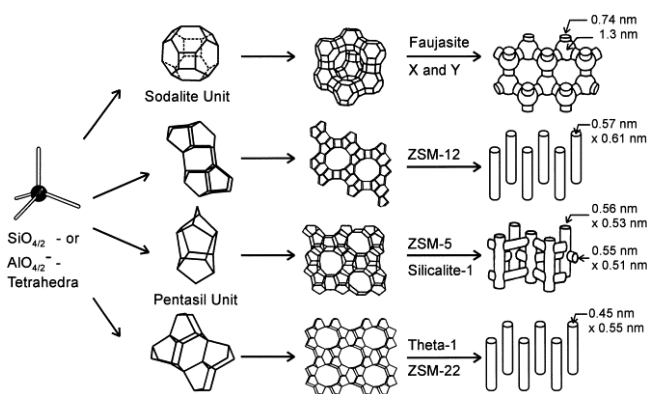


Figura 1.2 Representación estructural de algunas zeolitas. Reproducido con permiso de la referencia [25]. Copyright (2000) Solid State Ion.

Las zeolitas[26–28] se caracterizan por su estabilidad química, alta capacidad de intercambio iónico y selectividad molecular. Estas propiedades se deben a su estructura cristalina altamente ordenada y a la presencia de iones metálicos en su red. Además, las zeolitas presentan una gran área superficial y una porosidad bien definida, lo que les confiere una elevada capacidad de adsorción de hasta 215 m²/g en el caso de la zeolita MFI descrita por Xiao et al.[27].

Una de las aplicaciones más destacadas de las zeolitas es en el campo de la catálisis ya que, debido a su estructura porosa y a la presencia de iones metálicos, éstas pueden actuar como catalizadores sólidos altamente eficientes en reacciones químicas de gran interés para el refinado de petróleo, la producción de productos químicos o la purificación de gases, entre otras.

Otros investigadores como Ackley et al.[29], han utilizado zeolitas naturales como la chabacita (Li-CHA), las cuales presentan un gran potencial en aplicaciones de purificación mediante procesos de separación de gases permanentes debido al pequeño tamaño de poro que poseen. Las zeolitas también se utilizan en aplicaciones de adsorción y separación de gases.

Por otra parte, la síntesis de zeolitas[30] implica la combinación de precursores inorgánicos y orgánicos (agentes directores de estructura) en condiciones controladas, lo que permite obtener estructuras zeolíticas específicas[31].

Existen numerosos tipos de zeolitas con propiedades y estructuras variadas, como la zeolita ZSM-5, la zeolita Beta, la zeolita Y, entre otras[32]. Sin embargo, la búsqueda constante de mejoras en su funcionalidad ha llevado al desarrollo de zeolitas híbridas, que combinan las características inherentes de las zeolitas con las ventajas de otros materiales que actúan como pilares orgánicos y a través del confinamiento molecular, abriendo un amplio espectro de posibilidades en aplicaciones catalíticas y de separación.

En primer lugar, las zeolitas pilareadas con moléculas orgánicas, una clase prominente de zeolitas híbridas, presentan una estructura en la que los pilares orgánicos se intercalan en los poros de las zeolitas, modificando su morfología y propiedades de adsorción. Esta modificación crea canales más anchos y accesibles, permitiendo una mayor difusión de moléculas y mejorando la capacidad de adsorción y catálisis. Además, la incorporación de grupos funcionales en los pilares orgánicos ofrece la oportunidad de diseñar centros activos específicos, adaptados a reacciones catalíticas concretas.

Otra estrategia en la creación de zeolitas híbridas es la técnica "ship-in-a-bottle", donde se encapsulan moléculas orgánicas dentro de los poros de las zeolitas. Esta técnica ofrece una forma única de modificar selectivamente las propiedades de las zeolitas al alojar moléculas orgánicas en su interior. Estas moléculas pueden actuar como catalizadores en sí mismas o influir en las interacciones entre las moléculas objetivo y la superficie de la zeolita, permitiendo un control preciso sobre la selectividad y la actividad catalítica.

La combinación de zeolitas con otras unidades o elementos nanométricos, como metales o nanopartículas, también ha abierto nuevas perspectivas en el campo de la catálisis. Los componentes depositados en las zeolitas pueden actuar como centros activos adicionales, mejorando la catálisis en reacciones específicas. Además, la matriz de zeolita proporciona un entorno confinado que puede proteger los nanomateriales de la aglomeración y mejorar su estabilidad a altas temperaturas.

Por tanto, las zeolitas son materiales porosos altamente cristalinos con una estructura tridimensional única, siendo objeto de investigación y desarrollo continua para mejorar su eficiencia y expandir su uso en diversos campos de la ciencia y la industria.

b) Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Los MOFs[33], o entramados metal-orgánicos, son una clase de materiales porosos que han ganado un gran interés en la comunidad científica debido a sus propiedades únicas y su amplio potencial en diversas aplicaciones[34]. Estos materiales se construyen mediante la unión de unidades orgánicas llamadas ligandos a través de enlaces coordinativos con clústeres metálicos que actúan a modo de nodos estructurales.

La estructura tridimensional de los MOFs[35,36] se caracteriza por una red cristalina que forma canales y poros de tamaño molecular. La combinación de los clústeres metálicos y los ligandos orgánicos permite una amplia variedad de composiciones y arquitecturas, lo que les confiere una gran versatilidad (**Figura 1.3**).

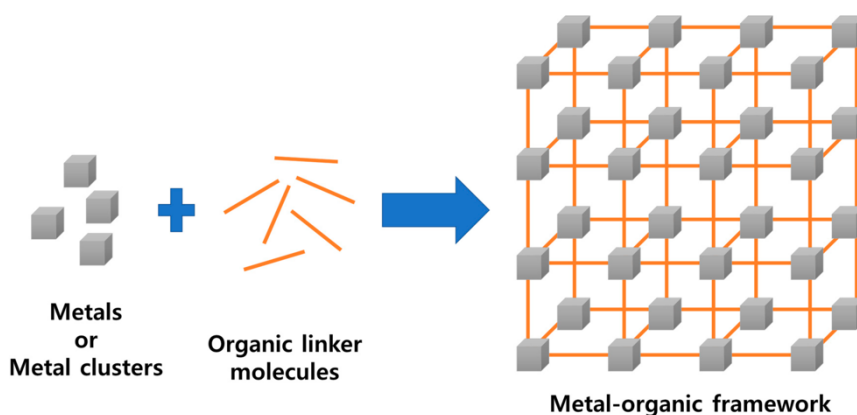


Figura 1.3 Representación estructural de MOFs. Reproducido con permiso de la referencia [34]. Copyright (2020) Polymers.

Una de las características más destacadas de los MOFs es su alta porosidad, superficie específica y baja densidad. Estos materiales pueden presentar áreas superficiales extremadamente grandes, que van desde cientos a miles de metros cuadrados por gramo, lo que les confiere una capacidad excepcional en adsorción y catálisis. Un ejemplo característico es el material MIP-177-LT(Ti/Zn) descrito por

Murillo et al.[35], que presenta un área superficial de 466 m²/g y es utilizado como catalizador heterogéneo en la reacción de transformación de azúcar a lactato de metilo con conversiones de hasta 33,4 % tras 5 ciclos de uso consecutivos.

Por otro lado, el material MIL-101[37] compuesto por unidades de cromo y ácido tereftálico y que, debido a su elevada superficie específica, estabilidad y versatilidad es capaz de afinar su actividad catalítica y selectividad en reacciones como la hidrogenación selectiva, los procesos de oxidación y la descomposición del peróxido de hidrógeno. Tranchemontagne et al.[38] estudian el material MOF-5[38] (o también conocido como IRMOF-1), formado por clústeres de zinc y ácido tereftálico que, gracias a su gran volumen de poro y alta capacidad de adsorción se utiliza también para almacenar hidrógeno, dióxido de carbono y gases nobles. Su estructura porosa ajustable, favorece la modulación de sus propiedades mediante procesos de funcionalidades con ligandos y clústeres metálicos específicos.

La síntesis de MOFs puede realizarse a través de diversas estrategias, como la síntesis solvotermal, la síntesis por evaporación de disolventes y la síntesis por desplazamiento de ligandos. Estos métodos permiten la construcción de MOFs con diferentes estructuras y propiedades para adaptarse a las necesidades específicas de cada aplicación [39]. De este modo, la investigación de los materiales tipo MOF exhiben un constante desarrollo, abarcando cada vez aún más sus potenciales aplicaciones contribuyendo a una gran variabilidad de campos científicos y tecnológicos.

c) Porous Organic Polymers (POPs)

Los POPs han demostrado ser una clase innovadora de materiales con una amplia gama de aplicaciones gracias a su porosidad ajustable y su capacidad para funcionalizarse fácilmente. Por ejemplo, Zhu et al.[40] describen la síntesis de un POP llamado TBAPy, utilizado en la adsorción de CO₂ debido a su alta área superficial (superior a 1000 m²/g) y su excelente selectividad para el CO₂ en presencia de otros

gases como el N_2 . Su concepción se basa en enlaces covalentes que generan una red tridimensional altamente ordenada, con una arquitectura que presenta porosidad intrínseca y área superficial significativa. La versatilidad estructural de los POPs permite la manipulación de su arquitectura molecular y su porosidad. La incorporación controlada de unidades orgánicas durante su síntesis facilita la creación de cavidades y canales específicos, brindando oportunidades para la interacción selectiva con moléculas objetivo y catalizadores in situ. Además, la diversidad de grupos funcionales y esqueletos aromáticos permite diseñar propiedades superficiales y químicas a medida, lo que fomentará la innovación en numerosas aplicaciones.

La clasificación de los POPs se realiza en función de su estructura y las interacciones químicas que dan forma a su red tridimensional, las cuales sirven como base para entender y explorar los distintos tipos de materiales que conforman esta gran familia, así como sus aplicaciones de mayor interés descritas en bibliografía. Esta clasificación se distingue en tres categorías principales: PAFs, HCPs y COPs, las cuales se detallarán a continuación.

Porous Aromatic Frameworks (PAFs)

Los PAFs[41], o entramados aromáticos porosos, son una clase especial de materiales porosos que se destacan por su estructura tridimensional construida a partir de unidades aromáticas interconectadas mediante enlaces covalentes. Estos materiales se caracterizan por su alta porosidad, estabilidad química y propiedades modulables, lo que los hace atractivos para una amplia gama de aplicaciones.

Los PAFs se basan en la polimerización de monómeros aromáticos[42–44], como el benceno, el naftaleno o el antraceno, que se unen mediante enlaces covalentes para formar una estructura tridimensional porosa. En este contexto, Monterde et al. [45] han sintetizado una serie de PAFs funcionalizados con grupos quirales derivados de adamantilo y BINOL, denominados Ad-BINOL-PAFs. Estos materiales

destacan por su alta área superficial específica de 365 m²/g y su capacidad para catalizar reacciones asimétricas con alta eficiencia. Uno de los ejemplos más característicos es su uso en la adición asimétrica de dietilcinc (Et₂Zn) a benzaldehído, alcanzado una enantioselectividad del 88 %, resaltando su potencial como catalizadores quirales selectivos [46,47]. Por otro lado, las aplicaciones específicas de estos materiales no se estancan exclusivamente a la catálisis ya que, Yuan et al.[45] han desarrollado unos materiales llamados MIPAFs, PAFs sintetizados mediante tecnología de impresión molecular para la extracción de Uranio o metales pesados presentes en el agua, gracias a su elevada porosidad y su capacidad adsorbente.

La síntesis de los PAFs, como describen Chen et al.[48] para la obtención del PAF-1 (**Figura 1.4**), se realiza generalmente a través de reacciones de condensación o polimerización de monómeros aromáticos, (4-bromofenil)metano en este caso, utilizando métodos de síntesis orgánica. Este proceso permite controlar tanto la estructura del polímero como sus propiedades finales, ya que la elección de los monómeros y las condiciones de síntesis (como la temperatura y los disolventes), dirige el ajuste de sus propiedades físicas y químicas como la porosidad y su aplicación.

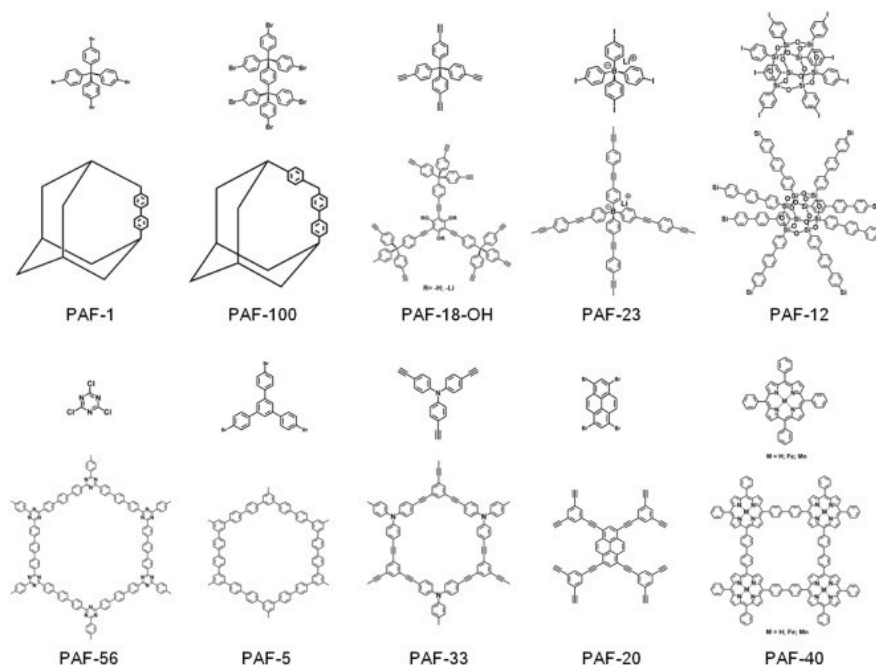


Figura 1.4 Representación estructural de PAFs. Reproducido con permiso de la referencia [49]. Copyright (2018) Chem. Sci.

Gracias a su facilidad de modificación funcional y a su estabilidad, estos polímeros todavía podrán presentar grandes avances innovadores en áreas emergentes como la captura de CO_2 o incluso reacciones de fotooxidación de contaminantes, las cuales exhiben una sinergia directa con los procesos sostenibles que cada día requiere la industria y la sociedad en general.

Hypercrosslinked Polymers

Los HCPs, o polímeros hiperrreticulados, son una clase de materiales porosos que se caracterizan por su estructura tridimensional altamente reticulada (**Figura 1.5**). Estos polímeros se obtienen mediante una reacción de polimerización que crea una red densamente entrelazada a través de enlaces covalentes, lo que resulta en una alta porosidad y una superficie específica significativa.

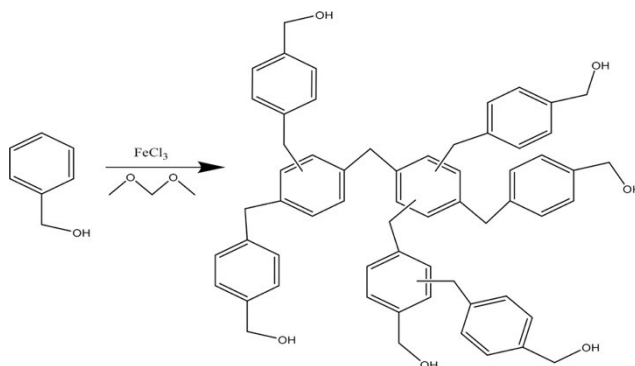


Figura 1.5 Representación estructural de HCPs. Reproducido con permiso de la referencia [52]. Copyright (2018) Ind. Eng. Chem. Res.

Los HCPs se destacan por su capacidad para adsorber y retener moléculas dentro de su estructura porosa, campo en el que destaca el material HCP-1 y HCP-2, constituidos por 1,4-clorometilbenceno para el primero y, 1,4-bis(clorometil)benceno y tetrafeniletileno para el segundo. Li et al. [50] han sintetizado estos materiales mediante la reacción de alquilación de Fiedel-Crafts con el objetivo de ser utilizados como adsorbentes de ésteres de terftalato en agua. son utilizados ampliamente en envases, especialmente botellas de plástico, y tienden a degradarse lentamente en el medio ambiente. Cuando estos compuestos se liberan en el agua, pueden descomponerse en microplásticos y liberar productos químicos dañinos, como ftalatos, que son contaminantes persistentes que, pueden ser tóxicos para la vida acuática, afectar la biodiversidad y, al acumularse en la cadena alimentaria, poner en riesgo la salud humana, ya que pueden interferir con el sistema endocrino. Esto permite a los materiales HCPs dirigir sus objetivos para mitigar los efectos adversos que se pueden producir en el medio ambiente a largo plazo [51,52].

Los materiales HCPs pueden sintetizarse a partir de una amplia variedad de monómeros, incluyendo compuestos aromáticos y alifáticos, mediante procesos de polimerización en masa, polimerización en suspensión o polimerización en emulsión, dependiendo de las propiedades y aplicaciones

deseadas del material final, como la incorporación de agentes directores de estructura para establecer una elevada actividad de eliminación de contaminantes y la captura de compuestos nocivos.

Covalent Organic Polymers (COPs)

Los COPs[53,54] son materiales que se han desarrollado como una alternativa interesante a otros tipos de polímeros por su capacidad para presentar estructuras altamente porosas, lo que les confiere propiedades concretas para diversas aplicaciones como por ejemplo sensores fluorescentes o membranas de separación de gases. La síntesis de COPs generalmente implica reacciones de polimerización que permiten la formación de estructuras reticuladas, haciendo uso de monómeros aromáticos, y marcando condiciones de reacción suaves, las cuales influyen en las propiedades finales del polímero. Gracias a esta versatilidad, los COPs pueden ser diseñados para tener características específicas que los hacen adecuados para aplicaciones en almacenamiento, separación y catálisis.

Skorjanc et al.[55], investigaron como el material COP-301 sintetizado por Sang et al.[56], conformado por subunidades de 2,4,6-tris(4-bromofenil)benceno y 1,4-dibromobenceno, demostrando una elevada eficiencia y selectividad como sensor fluorescente en la detección de compuestos orgánicos que contienen uno o más grupos funcionales nitro, concretamente el 2,4,6-trinitrofenol (**Figura 1.6**), el cual es considerado altamente explosivo.

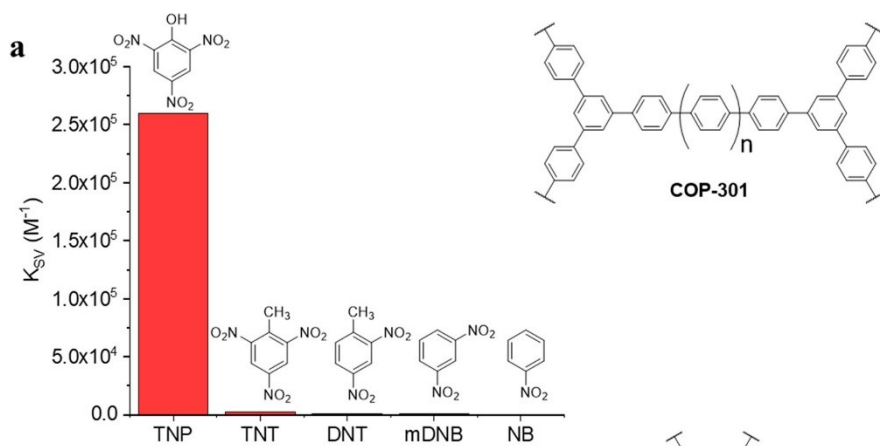


Figura 1.6 Selectividad del material COP-301 como sensor de compuestos explosivos con grupos nitro. Reproducido con permiso de la referencia [55]. Copyright (2021) J. Am. Chem. Soc.

Dentro de esta categoría, los COFs emergieron en 2005 como una subfamilia de los COPs. A diferencia de los COPs más generales, los COFs poseen una estructura más ordenada y cristalina, además de ser altamente porosos. Esta cristalinidad les confiere propiedades únicas que mejoran su rendimiento en aplicaciones de separación y almacenamiento, ya que permiten un control más preciso sobre el tamaño y la forma de los poros en la red polimérica.

- Covalent Organic Frameworks (COFs)

Los COFs, que son una clase especial de materiales híbridos porosos con características y propiedades características[57–59], representan una clase de materiales orgánicos porosos que se han ganado un gran interés en la comunidad científica en los últimos años. Estos materiales se construyen mediante enlaces covalentes entre unidades orgánicas, formando redes cristalinas tridimensionales con una porosidad y estructura cristalina bien definida (ver **Figura 1.7**).

Las unidades orgánicas son escogidas cuidadosamente para formar enlaces covalentes rígidos y direccionales, lo que permite una construcción controlada y altamente ordenada de

la estructura porosa, confiriéndoles una gran estabilidad y una directa capacidad de funcionalización para modular sus propiedades estructurales y funcionales. Los COFs ofrecen una serie de ventajas significativas.

En primer lugar, su estructura porosa de elevada superficie específica proporciona una amplia área para la adsorción de moléculas orgánicas o metales, como es el caso del material COF-TB obtenido por Liu et al.[59]. Este material está compuesto de 2,4,6-trihidroxibenceno-1,3,5-tricarbaldehído y 2,2'-bìridina-5,5'-diamina, el cual fue diseñado como soporte para la inserción de partículas de platino (Pt), transformándolo en un material multifuncional con una impresionante actividad catalítica de conversión de metano. Esto implica que los materiales tipo COF posean una capacidad modular muy elevada para poderse adaptar a infinidad de aplicaciones, ejerciendo como una de sus funciones principales el soporte de otros componentes de mayor actividad, aunque ya por ellos mismos y gracias a sus grupos funcionales estructurales pueden presentar una reactividad catalítica concreta[60–63].

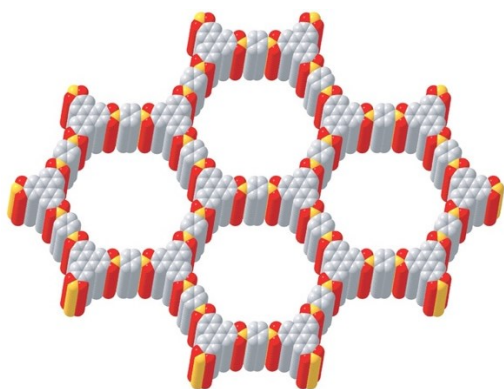


Figura 1.7 Representación estructural de COFs. Reproducido con permiso de la referencia [64]. Copyright (2023) Electron. Mater. Lett.

La síntesis de los materiales tipo COF[65,66] implica la reacción de unidades orgánicas predefinidas en condiciones controladas, generalmente utilizando métodos de autoensamblaje o reacciones de acoplamiento covalente. Esto

permite abordar una amplia variedad de diseños y estructuras a medida, lo que conduce a la diversidad y funcionalidad de los COFs que actualmente existen. Por este motivo, los materiales tipo COF han sido seleccionados en el marco de esta investigación como nuevos materiales multifuncionales con subunidades estructurales activas. Teniendo en cuenta la temática y objetivos de la presente tesis doctoral, en los siguientes apartados se estudiará más en detalle las características, propiedades y aplicaciones de este tipo de materiales denominados COPs o COFs.

1.3 Diseño estructural y clasificación de los COFs

El diseño estructural de los materiales COFs se basa en la capacidad de las moléculas orgánicas para formar enlaces covalentes entre sí y generar una estructura tridimensional bien definida y altamente ordenada. Los COFs son contruidos a partir de bloques de construcción que consisten en unidades moleculares específicas, como moléculas orgánicas simples o compuestos más complejos, que se conectan mediante enlaces covalentes para formar una red cristalina.

La selección de los bloques de construcción es un paso crucial en el diseño estructural de los COFs[67,68], ya que determina la topología, la geometría y la porosidad del material final. Los bloques de construcción pueden ser elegidos de manera que su conectividad y geometría espacial sean compatibles para permitir la formación de una estructura cristalina altamente ordenada. Esto implica considerar aspectos como la longitud, la flexibilidad y la geometría de los enlaces, así como la complementariedad de las interacciones no covalentes entre los bloques de construcción (**Figura 1.7**).

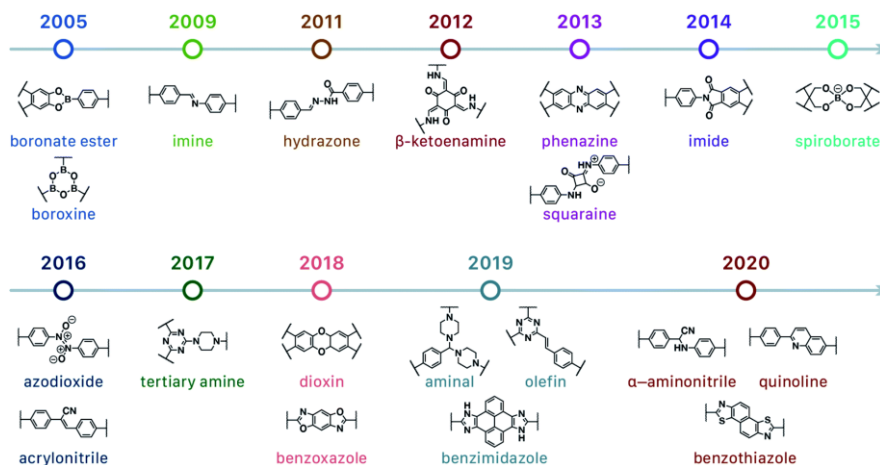


Figura 1.8 Línea temporal de los tipos de COFs descritos en la bibliografía. Reproducido con permiso de la referencia [69]. Copyright (2021) Chem. Soc. Rev.

El diseño estructural de los materiales COFs se ha vuelto cada vez más sofisticado y se han desarrollado estrategias innovadoras para ampliar su funcionalidad. Esto incluye la introducción de funcionalidades adicionales, como centros activos o grupos sensibles a estímulos externos, que permiten estos materiales actuar como catalizadores o responder a cambios en el entorno. Además, la combinación de COFs con otros componentes, como metales o nanopartículas, ha llevado al desarrollo de materiales híbridos con propiedades mejoradas o cooperativas entre diferentes centros activos.

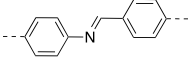
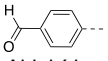
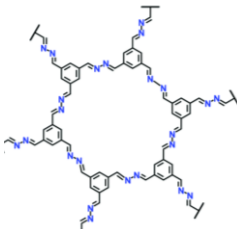
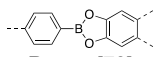
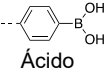
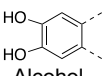
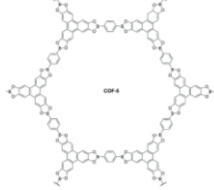
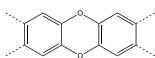
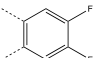
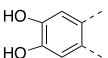
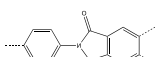
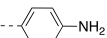
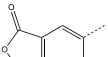
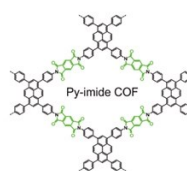
Este diseño innovador, se basa en la selección específica de bloques de construcción y su conectividad para generar una estructura porosa y altamente ordenada. La porosidad y la funcionalidad de los COFs pueden ser ajustadas en función de los ligandos utilizados e, incluso metodología y condiciones de síntesis empleadas podrían llegar a ser un factor limitante con el fin de optimizar el mayor grado de cristalinidad y, por ende, de orden estructural del material final. Esto provocará numerosas consecuencias en sus propiedades físicas y químicas ya que, al obtener materiales con una porosidad inferior a la esperada, las componentes reactivos no poseerán suficiente espacio en las cavidades del material para que se

lleve a cabo la adsorción o dé lugar la reacción catalítica de estudio.

Centrándose en la naturaleza de sus bloques de construcción y su estructura, una forma común de clasificar los COFs es según el tipo de enlace predominante en su estructura como describen Zhao et al.[69]. Esta clasificación se basa en los enlaces covalentes que unen los bloques de construcción y determina las propiedades y funcionalidades del material. Es por ello que, en función del tipo de enlace, los COFs se pueden clasificar como enlace de imina, borato, benzotiazol[70] y éster, entre otros tal y como se puede observar en la **Figura 1.8**, donde se muestra el avance y el descubrimiento de cada tipo de material por año. Cada tipo de enlace ofrece características únicas, estabilidad y propiedades específicas que los hacen adecuados para aplicaciones concretas, como almacenamiento de gases, catálisis, separación de sustancias y en procesos electrónicos, relacionándose directamente al tipo de enlace estructural presente en función de los bloques construcción utilizados.

Dentro de la familia de los COFs, podemos encontrar tanto los tradicionales (los primeros en ser descubiertos) formados por enlaces borato[71–73], los cuales necesitan de una atmósfera inerte para que se lleve a cabo la reacción y su conservación debido a su inestabilidad estructural en aire; y los formados por enlaces imina[74–76] siendo los materiales más estudiados debido a su estabilidad y versatilidad en diversos campos de aplicación como son la catálisis, adsorción o captura de contaminantes. Con el paso del tiempo, se ha investigado innovadores materiales alternativos y de este modo ampliar la biblioteca de esta gran familia de materiales y su aplicación en diversos campos de gran interés cómo es el caso de los COFs de dioxina e imida que presentan grandes propiedades de adsorción descritos en la **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1. Representación estructural de los COFs más destacados

Enlace formado	Grupo funcional 1	Grupo funcional 2	Aplicación	Ejemplo
 Imina [77]	 Amina	 Aldehído	Catálisis Almacenamiento de gases Captura de contaminantes	 HZ-BTCA-COF
 Borato [78]	 Ácido bórico	 Alcohol	Adsorción	 COF-5
 Dioxina [79]	 Fluoruro	 Alcohol	Adsorción	 COF-318
 Imida [80]	 Amina	 Benzofurano	Adsorción	 Py-imide COF

1.4 Propiedades de los COPs

En primer lugar, la cristalinidad de los COPs [81] se refiere a la ordenación altamente regular de sus átomos y moléculas en una red tridimensional[82]. Esta estructura cristalina facilita una elevada reproducibilidad en la preparación de materiales tipo COP, así como en la predecibilidad de las propiedades físicas y químicas que exhiban[83–85]. La cristalinidad

también facilita la caracterización y comprensión detallada de estos materiales a través de técnicas como la difracción de rayos X y la microscopía electrónica.

La porosidad es otra propiedad destacable en estos materiales. La estructura reticulada de los COPs da lugar a una red de poros regulares y bien definidos. Estos poros pueden ser ajustados en tamaño y forma mediante la adecuada elección de los bloques de construcción utilizados en su síntesis, lo que les confiere una alta superficie específica para la interacción con moléculas gaseosas, líquidas o iónicas. Gracias a ello, los COPs son capaces de adsorber un gran insumo de contaminantes e incluso almacenar un gran volumen de energía eléctrica para ser posteriormente utilizada en el momento deseado[86]. Adicionalmente, también exhiben una gran resistencia a altas temperaturas sin descomponerse o perder su estructura. Esto se debe a los enlaces covalentes que mantienen unidos los bloques de construcción en la estructura del COP, permitiendo mantener la estructura del material intacta cuando es sometida a aplicaciones catalíticas bajo condiciones extremas de temperatura e incluso cuando se desea utilizar en almacenamientos energéticos [69].

A partir del estado del arte sobre materiales híbridos, esta tesis se enfocará en el análisis detallado de los COPs [11,87,88]. Se investigarán en profundidad sus propiedades clave, que incluyen su cristalinidad, porosidad y estabilidad térmica representadas en la **Figura 1.9**, así como los procesos sintéticos involucrados en su fabricación. Además, se explorarán las diversas aplicaciones de estos materiales alcanzando una comprensión completa y profunda de éstos, identificando nuevas líneas de investigación y desarrollo en este campo de los materiales multifuncionales avanzados.

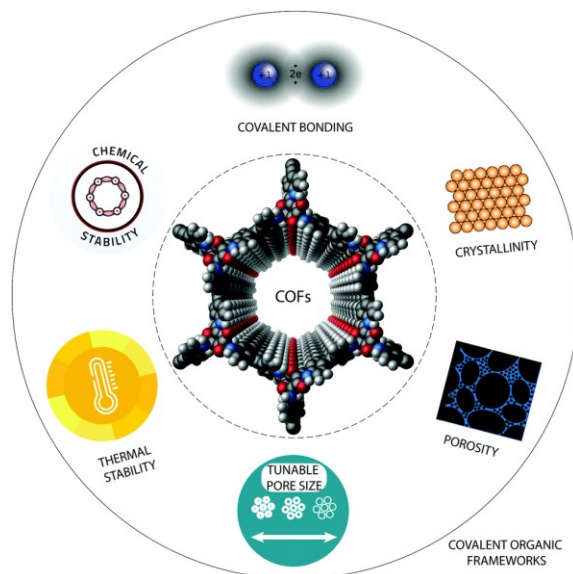


Figura 1.9 Propiedades de los COPs. Reproducido con permiso de la referencia [69]. Copyright (2021) Chem. Soc. Rev.

A continuación, se detallan algunas de sus propiedades más relevantes.

a) Cristalinidad de los COPs

Los COPs son materiales porosos que se componen de unidades repetitivas de bloques de construcción orgánicos unidos por enlaces covalentes. Estos bloques de construcción se ensamblan en una red tridimensional regular, similar a un entramado, que define la estructura cristalina del COP[89]. La cristalinidad implica la disposición ordenada y periódica de los átomos, moléculas y enlaces dentro de esta estructura[90–93] y además implica un orden a larga escala, lo que significa que la estructura ordenada se extiende a través de distancias significativas dentro del material. Esto se logra a través de la repetición regular de los bloques de construcción y la conexión covalente entre ellos, resultando patrones de difracción de rayos X característicos que permiten identificar sus parámetros de red [94,95]. Los patrones de difracción de rayos X muestran picos distintivos que corresponden a la

periodicidad y orientación de los átomos o moléculas en el COP y estos patrones se utilizan para determinar la estructura unitaria, la simetría cristalina y los parámetros de red del material. Asimismo, se puede observar en el difractograma del COF-320 descrito en bibliografía por Zhang et al.[96], que concuerda con el patrón calculado a partir del modelo de refinamiento y del cual es posible obtener resolución estructural precisa (**Figura 1.10**).

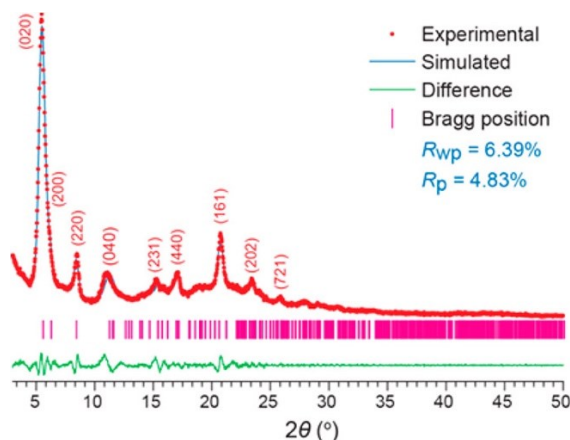


Figura 1.10 Difractograma del COF-320. Reproducido con permiso de la referencia [96]. Copyright (2013) J. Am. Chem. Soc.

Esta característica presente en los COPs tiene un impacto significativo en sus propiedades físicas y químicas[97]. La estructura cristalina ordenada proporciona una mayor homogeneidad, estabilidad y reproducibilidad de las propiedades del material, junto con un reducido número de defectos. Además, la cristalinidad influye en la porosidad, la superficie específica y las propiedades de adsorción de los COPs. Una estructura cristalina bien definida también permite un control preciso de las propiedades electrónicas y ópticas del material y es esencial para muchas aplicaciones. Además, la cristalinidad facilita la funcionalización y modificación de la superficie de los COPs, lo que amplía aún más sus posibles aplicaciones.

b) Porosidad de los COPs

La porosidad inherente a los COPs de elevada cristalinidad conduce a una alta superficie específica, que es el área disponible por unidad de masa o volumen del material[98]. Debido a la estructura porosa, los COPs pueden exhibir una superficie específica considerablemente mayor que la de otros materiales puramente orgánicos como polímeros u otros materiales basados en carbono e incluso dentro de la misma familia de materiales podemos encontrar grandes diferencias en sus capacidad de adsorción tal y como se observa en la **Figura 1.11** donde el material TpAzo presentado por Basak et al.[99] presenta una mayor adsorción frente a TpDpp y TpTab, ya que como se ha comentado anteriormente la elección de las unidades estructurales a utilizar es de gran importancia para determinar una mayor o menor superficie específica. De hecho, se puede determinar que la subunidad 4,4'-azodianilina utilizada para la síntesis del COP TpAzo, al componerse de una estructura más extensa en comparación con la 2,8-diamino(6-fenilantridina) y 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno, las cuales forman parte de los COP TpDpp y TpTab, promueve la formación de poros más grandes alcanzando mayor porosidad intrínseca del material. Esto implica que el diseño y la selección adecuada de los bloques de construcción permiten controlar el tamaño de los poros y su distribución[100]. Esta capacidad de ajuste en el tamaño y la forma de los poros es importante para adaptar los COPs a aplicaciones específicas, como la separación selectiva de moléculas de diferente tamaño o la adsorción de sustancias específicas.

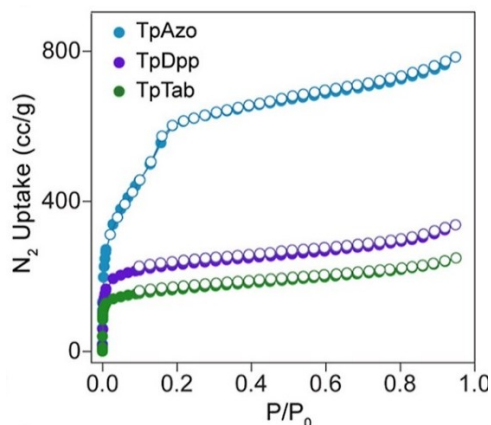


Figura 1.11 Isotherma de adsorción de N₂. Reproducido con permiso de la referencia [99]. Copyright (2023) J. Am. Chem. Soc.

En concreto, gracias a sus poros[101] y alta superficie específica, los COPs pueden adsorber y almacenar gases, como hidrógeno o dióxido de carbono, lo que es importante para el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía o tecnologías de captura de carbono (**Figura 1.11**). Esta porosidad permite la separación selectiva de moléculas en función de su tamaño y afinidad química, lo que es relevante en procesos de purificación o separación de sustancias. Y no menos importante, los COPs también pueden ser modificados y funcionalizados para ajustar su porosidad, mediante la introducción de grupos funcionales en los bloques de construcción o la incorporación de moléculas adicionales en los poros ampliando aún más sus potenciales aplicaciones.

c) Estabilidad de los COPs

La estabilidad térmica es una propiedad importante de los COPs y se refiere a su capacidad para resistir altas temperaturas sin descomponerse o perder su estructura gracias a que los COPs están unidos por enlaces covalentes fuertes entre los bloques de construcción orgánicos[102]. Estos enlaces covalentes proporcionan una mayor estabilidad térmica en comparación con otros tipos de enlaces, como los de coordinación en algunos casos o los de puente de

hidrógeno o iónicos, ya que son más difíciles de romper y tienden a ser más estables a temperaturas elevadas. La mayor rigidez asociada a las unidades orgánicas normalmente empleadas también favorece una mayor estabilidad a los COPs obtenidos.

El diseño de los materiales tipo COP y las subunidades que lo componen pueden influir en la estabilidad térmica de los COPs ya que, las propiedades intrínsecas de los propios ligandos, así como la fortaleza del enlace que conformen pueden aumentar la estabilidad térmica del COP resultante. Además, la introducción de grupos funcionales específicos en los bloques de construcción puede incluso incrementar aún más la estabilidad térmica que se evalúa en términos de su capacidad para mantener su estructura y funcionalidad a temperaturas elevadas[103]. Por tanto, un COP estable térmicamente, como por ejemplo el material FT-COF, conformado por subunidades de 2,4,6-tris(4-formilfenoxi)-1,3,5-triazine y 2,5-dicloro-p-fenilendiamina descrito por Afshari et al.[104] en la **Figura 1.12**, no se descompone ni experimenta una pérdida significativa de su estructura cristalina bajo condiciones de calentamiento. Esto garantiza que el COP pueda mantener sus propiedades físicas y químicas deseadas incluso a altas temperaturas, facilitando también su posible reutilización.

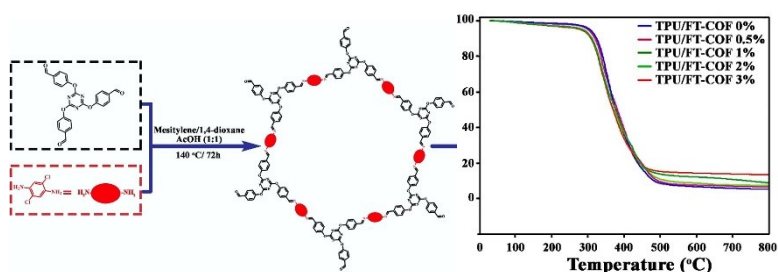


Figura 1.12 Composición estructural y análisis termogravimétrico del material FT-COF. Reproducido con permiso de la referencia [104]. Copyright (2021) Compos. Part A Appl. Sci.

Además, la estructura porosa que presentan estos materiales puede influir de forma positiva en la estabilidad térmica[97] permitiendo una mayor dispersión del calor generado durante el calentamiento y evitando así la acumulación localizada de energía que pueda comprometer la estabilidad del material.

1.5 Síntesis de los COPs

La síntesis de COPs es un campo de investigación en constante crecimiento[105–107] que se centra en la construcción de estructuras reticuladas y porosas mediante la formación de enlaces covalentes entre bloques de construcción orgánicos. Estos procesos sintéticos implican la selección cuidadosa de precursores orgánicos y la implementación de estrategias de reacción específicas para lograr la formación controlada de enlaces covalentes y la obtención de estructuras bien definidas y altamente ordenadas que, a través de ellos se exploran diversas rutas químicas y condiciones de reacción para desarrollar materiales con propiedades únicas y adaptadas a aplicaciones específicas.

El primer paso en la síntesis de COPs[80] es seleccionar los bloques de construcción orgánicos, los cuales son moléculas orgánicas que contienen grupos funcionales específicos que pueden reaccionar entre sí para formar enlaces covalentes y construir la estructura porosa asociada[108]. A continuación, se mezclan en un disolvente de reacción. La elección del disolvente es importante, ya que debe ser capaz de disolver los precursores y facilitar la reacción de polimerización. Para iniciar la reacción de formación del COP, se pueden utilizar diferentes métodos, como el calentamiento, la adición de catalizadores o la aplicación de energía mecánica (como la molienda), los cuales activan la reacción de polimerización entre los precursores y promueven la formación de enlaces covalentes. Una vez activada la reacción, se permite que los precursores reaccionen durante un tiempo determinado que puede variar desde horas hasta días o incluso semanas según el COP para favorecer la cristalización de los materiales.

Después de la reacción de polimerización, se lleva a cabo el aislamiento y la purificación del COP. Esto implica la separación del COP sintetizado de la solución de reacción y la eliminación de impurezas o precursores no reaccionados mediante filtración, lavado y secado del sólido obtenido. Una vez aislado y purificado, el COP se caracteriza para verificar su estructura y propiedades mediante técnicas como la espectroscopía de infrarrojo (IR), la difracción de rayos X (DRX), la microscopía electrónica y el análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la composición, la estructura cristalina, la morfología y la estabilidad térmica del mismo. Además, es importante destacar que la síntesis de COPs puede variar dependiendo de los precursores utilizados, los métodos de activación de la reacción y las condiciones experimentales específicas.

Entre los métodos de síntesis más utilizados para la preparación de COPs, destacan los siguientes.

a) Síntesis Solvotermal

La síntesis solvotermal es un método general de síntesis utilizado para la preparación de materiales, incluyendo los COPs. Este proceso implica la combinación de precursores orgánicos y disolventes que actúan como agentes directores de estructura en un reactor a altas temperaturas y presiones controladas. Los disolventes de reacción a emplear deben favorecer la completa disolución de los monómeros, con el objetivo de controlar la porosidad y estructura de los COPs durante el proceso de cristalización debido a que su polaridad puede influir en la cinética de la reacción y morfología guiando la formación de ciertas configuraciones espaciales y la orientación de los enlaces covalentes.

Una de las principales ventajas de la síntesis solvotermal[109,110] es que permite obtener COPs con una alta cristalinidad y porosidad, favoreciendo la formación de enlaces covalentes fuertes y una estructura reticulada bien definida a altas temperaturas y presiones controladas (**Figura 1.13**).

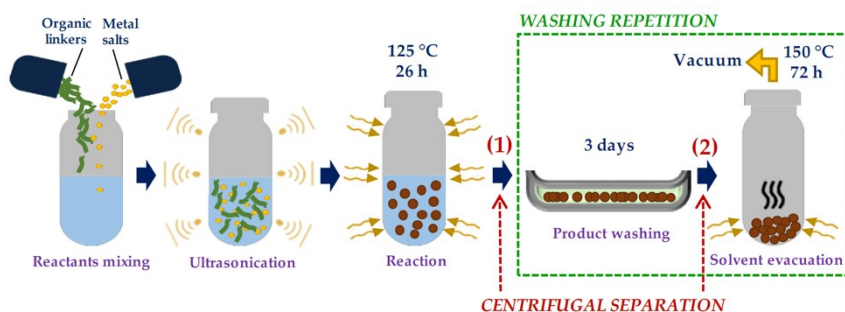


Figura 1.13 Síntesis solvotermal de COPs. Reproducido con permiso de la referencia [33]. Copyright (2020) Materials.

Comparada con otros métodos de síntesis, como la hidrotermal, la síntesis solvotermal ofrece varias ventajas. En la síntesis hidrotermal, el agua se utiliza como disolvente y el proceso se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos en la síntesis solvotermal permite una mayor flexibilidad en términos de selección de precursores y optimización de las propiedades de los COPs.

Además, la síntesis solvotermal[111] ofrece un mayor control sobre la formación de los COPs y las condiciones de temperatura, presión y tiempo pueden ajustarse para obtener COPs con una estructura y porosidad específicas. La capacidad de controlar las condiciones de síntesis, así como la naturaleza de los disolventes de reacción empleados, los cuales actúan como *template*, permiten la modulación de las propiedades físicas y químicas de los COPs como por ejemplo la porosidad interna de los COPs, lo que aporta un gran valor para adaptarlos a aplicaciones específicas.

Han et al.[111] han diseñado una metodología de síntesis solvotermal en dos etapas para el material COF-DHTA, formado por 4,4',4'',4'''-(eteno-1,1,2,2-tetrail)tetraanilina y 2,5-dihidroxitereftaldehído: la primera se centra en formación de los enlaces covalentes mientras en la segunda etapa facilita la cristalización mediante el método asistido por disolventes. Este segundo proceso utiliza el mismo disolvente o incluso

otros que favorezcan la autoreparación estructural y que no se centren sólo en llevar a cabo la reacción de condensación básica Schiff. En el caso del material COF-DHTA, inicialmente se llevó a cabo la reacción de polimerización con 1,4-dioxano y se probaron otros seis disolventes para la segunda etapa, exhibiendo un aumento considerable de intensidad en el patrón de rayos X cuando se utiliza una mezcla de disolventes como el Mesitileno(Mes)/1,4dioxano (diox) tal y como se puede apreciar en la **Figura 1.14**.

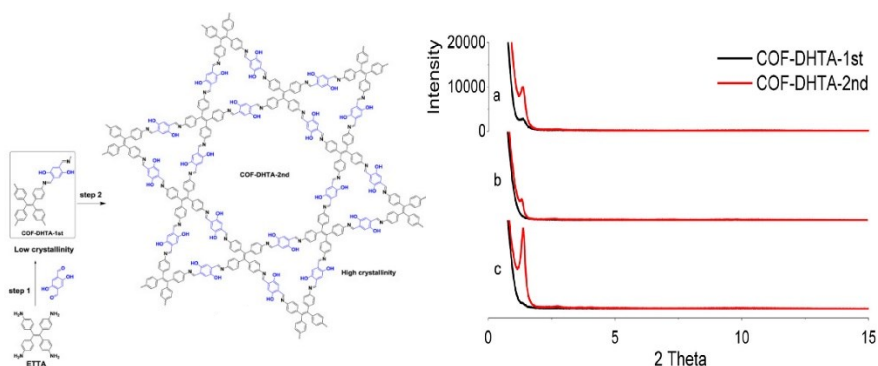


Figura 1.14 Estructura del material COF-DHTA y su respectiva caracterización mediante DRX haciendo uso de los siguientes disolventes: a) diox, b) Mes/n-butanol y c) Mes/diox. Reproducido con permiso de la referencia [111]. Copyright (2022) Chin. Chem Lett.

b) Síntesis Mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica[49] ofrece una alternativa interesante a otros métodos de síntesis, como la síntesis solvotermal, para la obtención de COPs. En este proceso, los reactivos se muelen o se someten a fuerzas mecánicas intensas en un molino de bolas u otro dispositivo de molienda mediante fricción. La energía cinética generada durante la molienda promueve la activación de los reactivos y facilita las reacciones químicas necesarias para la formación de los COPs. Este enfoque presenta beneficios significativos, como la ausencia de disolventes, la alta eficiencia y rapidez, el control de la estructura y morfología, una menor temperatura de síntesis y la flexibilidad en la selección de precursores.

A diferencia de la síntesis solvotermal, que requiere el uso de disolventes, la síntesis mecanoquímica se puede llevar a cabo en ausencia de disolventes o con una cantidad mínima de ellos. Esto reduce el impacto ambiental y elimina la necesidad de eliminar o recuperar disolventes después del proceso de síntesis. La síntesis mecanoquímica es un proceso rápido y eficiente donde se promueve la activación de los reactivos y acelera las reacciones químicas, lo que permite obtener los COPs en tiempos más cortos en comparación con otros métodos de síntesis (**Figura 1.15**).

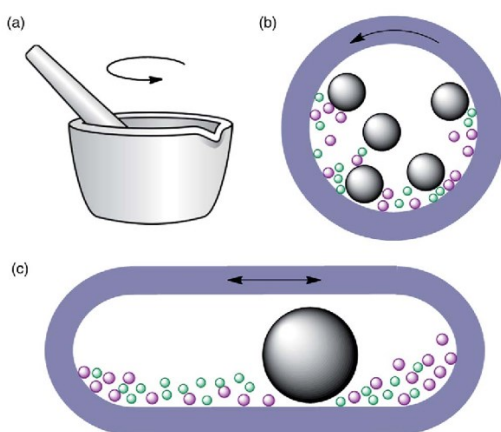


Figura 1.15. Síntesis mecanoquímica de COPs. Reproducido con permiso de la referencia [49]. Copyright (2018) Chem. Sci.

Estos procesos sintéticos[112–114] poseen un control constante sobre la estructura y morfología de los COPs ya que, los parámetros de molienda, como la velocidad, el tiempo y el tipo de bolas utilizadas, pueden ajustarse para modular la formación de enlaces y la estructura final del material. Además, estos procesos no requieren del uso de temperatura o presiones excesivas, lo que puede ser beneficioso para los materiales sintetizados previniendo posibles descomposiciones o reacciones indeseables. La síntesis mecanoquímica permite la utilización de una amplia variedad de precursores orgánicos[115–117], lo que proporciona flexibilidad en la síntesis de diferentes tipos de COPs ya que, fomenta reacciones de acoplamiento entre diferentes bloques

de construcción durante el proceso de molienda, ampliando las posibilidades de diseño y estructuras de los COPs.

En este contexto, Liu et al.[113] han sintetizado el material TpPa-1, constituido por las subunidades 1,3,5-triformilfloroglucinol y p-fenilendiamina, bajo condiciones mecano-sintéticas, aplicando fuerza manual en un mortero con la adición de ácido p-toluensulfónico como catalizador hasta obtener un sólido homogéneo. Además, durante la síntesis se han incorporado nanomateriales magnéticos soportados sobre nanotubos de carbono, lo cual ha proporcionado al COP final propiedades adsorbentes avanzadas para capturas microcistinas en el agua (ver **Figura 1.16**), toxinas de estructura heptapeptídica producidas por las fracciones de cianobacterias tóxicas de aguas superficiales eutróficas.

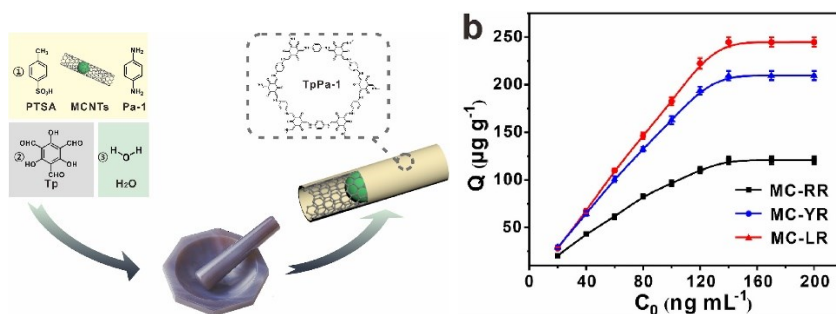


Figura 1.16 Síntesis mecanoquímica del material TpPa-1 e isothermas de adsorción de microcistinas sobre este mismo. Reproducido con permiso de la referencia[113]. Copyright (2021) Anal. Chim. Acta.

c) Síntesis mediante ultrasonidos

La síntesis de COPs mediante ultrasonidos es una aproximación que utiliza la energía generada por ondas ultrasónicas de alta frecuencia para facilitar y acelerar las reacciones químicas involucradas en la formación de los COPs. Durante este proceso, los precursores orgánicos se combinan en una solución de reacción, que luego se somete a la aplicación de ultrasonidos[118,119].

Los ultrasonidos generan ondas de alta frecuencia que producen ciclos de compresión y descompresión en la solución de reacción generando burbujas microscópicas que experimentan rápidos colapsos y liberaciones de energía con intensas fuerzas de cavitación, favoreciendo la formación de burbujas de vapor colapsadas en un líquido, que produce puntos de alta temperatura y presión, así como turbulencias e impactos violentos, acelerando así las reacciones químicas y promoviendo la formación de los enlaces covalentes necesarios para la construcción de este tipo de COPs.

La síntesis de COPs mediante ultrasonidos presenta varios beneficios en comparación con otros métodos de síntesis, como la síntesis solvothermal tradicional ya que, puede ser especialmente ventajoso cuando se busca una síntesis rápida y eficiente. Además, el método ultrasónico[120,121] mejora la dispersión y homogeneidad de los precursores en la solución de reacción gracias a que las ondas ultrasónicas ayudan a romper los aglomerados y promueven la mezcla efectiva de los reactivos, lo que favorece una mayor reactividad y una distribución uniforme de los precursores en la red final del COP.

Esta metodología permite un mayor control sobre la estructura y porosidad de los materiales obtenidos y como también reduce la necesidad de utilizar altas temperaturas y presiones, favorece un ahorro considerable de energía. Investigadores como Gan et al.[122], han empleado procesos sintéticos avanzados como el uso de ondas ultrasónicas, las cuales no solo facilitan la polimerización de los monómeros 1,3,5-tris(4aminofenil)benceno y 1,3,5-bencenotricabaldehído pertenecientes al material P-COF, además favorece la exfoliación in situ como detalla la **Figura 1.17**, resultando materiales estructurales con propiedades adsorbentes mejoradas basados en COPs en forma de nanoláminas, nombrado como P-CON. Estos materiales destacan por su gran actividad fotocatalítica en la degradación de contaminantes orgánicos en el agua.

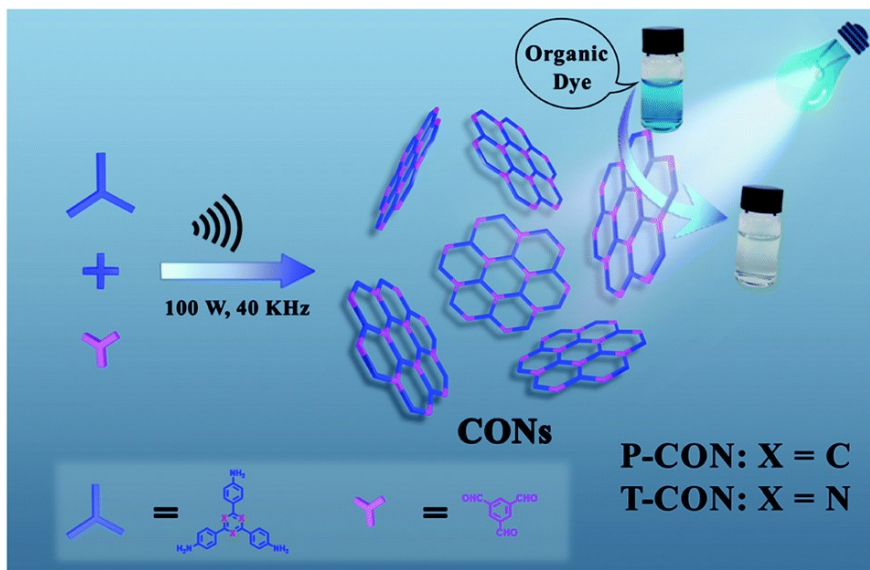


Figura 1.17 Esquema sintético del material P-CON y su potencial actividad como fotocatalizador en reacciones de degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa. Reproducido con permiso de la referencia [122]. Copyright (2021) Royal Soc. Chem.

d) Síntesis mediante microondas

La síntesis de COPs mediante microondas[123] es un método de síntesis que utiliza radiación electromagnética de microondas para calentar y activar los precursores orgánicos involucrados en la formación de los COPs. Durante este proceso, los precursores se colocan en un recipiente hermético y se exponen a la radiación de microondas, lo que genera calor y promueve las reacciones químicas necesarias para la formación de los enlaces covalentes y la estructura reticulada del COP del modo en que representa la **Figura 1.18**.

La síntesis mediante microondas[124,125] presenta numerosas ventajas que la hace resaltar frente al resto de procesos tradicionales o mencionados hasta el momento. En primer lugar, la radiación de microondas permite un calentamiento rápido y eficiente de los precursores, lo que acelera las reacciones químicas y reduce el tiempo de síntesis.

Además, la síntesis mediante microondas proporciona un control muy exacto de la temperatura de reacción gracias a que el propio reactor contiene un termopar, lo que favorece la formación controlada de los enlaces y la estructura de los materiales tipo COP[126,127]. Por otra parte, la radiación microondas puede ser otro parámetro modulable para mantener una temperatura constante durante la síntesis, evitando así fluctuaciones de temperatura que podrían afectar la formación de la estructura deseada.

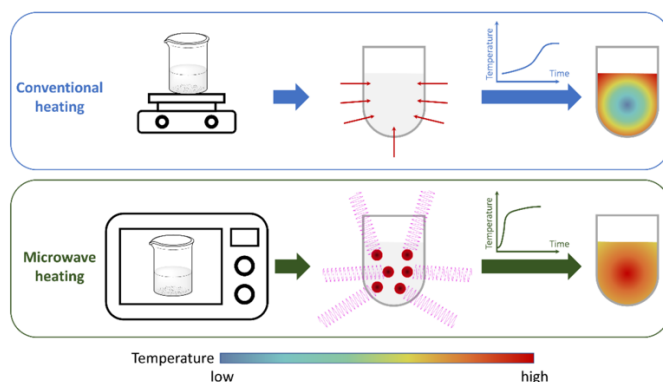


Figura 1.18 Síntesis comparativa entre la síntesis convencional y por microondas de COPs. Reproducido con permiso de la referencia [123]. Copyright (2022) Molecules.

Otro beneficio significativo es el ahorro de energía. La síntesis mediante microondas utiliza energía de manera más eficiente en comparación con otros métodos de calentamiento convencionales[128–130], minimizando la pérdida de energía en el entorno circundante y reduciendo el consumo energético global durante el proceso de síntesis.

Para determinar la optimización del método sintético en este punto, se realizó un estudio comparativo mostrado en la **Tabla 1.2** del material Tp-Pa-1, compuesto por 1,3,5-triformilfloroglucinol y p-fenilendiamina (estructura del cual se puede observar en la **Figura 1.16**), obtenido mediante los diferentes métodos de síntesis descritos anteriormente. A la vista de los resultados, es posible concluir que el método mediante microondas permite conseguir COPs con mejor

superficie específica reduciendo el tiempo de reacción considerablemente de 72 h a 60 min y permitiendo un ahorro eficiente de la energía empleada. Asimismo, a pesar de que se puede observar que el método mecanoquímico y mediante ultrasonidos no necesitan elevadas temperaturas y requieren de poco tiempo de reacción, su cristalinidad y superficie específica es muy baja considerándose la mejor ruta el método mediante microondas en este caso concreto.

Tabla 1.2. Comparativa de síntesis del material Tp-Pa-1

COP	Método	Condiciones	S_{BET} (m²/g)
Tp-Pa-1	Solvothermal[131]	120°C, 72h	535
	Mecanoquímico[117]	TA, 45 min	61
	Ultrasonidos[132]	TA, 40 min	127
	Microondas[133]	100W, 100°C, 60 min	724

TA = Temperatura ambiente

1.6 Funcionalización de COPs

La funcionalización de COPs es un proceso que permite modificar y mejorar las propiedades y aplicaciones de estos materiales porosos. Estos procesos implican la introducción controlada de grupos funcionales en la estructura del COP, lo que permite ajustar sus propiedades químicas, físicas y reactivas para adaptarse a diferentes necesidades y aplicaciones específicas.

Las modificaciones estructurales de los COPs se realizan mediante reacciones químicas que pueden ocurrir en posiciones específicas de la estructura del COP[134], como los grupos orgánicos presentes en su red reticulada y pueden incluir la sustitución de átomos o unidades de su estructura, la adición de grupos funcionales a la propia red o la modificación de los centros reactivos presentes previamente en el COP.

Funcionalizar esta clase de materiales permite ajustar y controlar las propiedades como por ejemplo su selectividad en

procesos de adsorción, capacidad de intercambio iónico, catálisis y reactividad química siendo esta posibilidad especialmente valiosa en aplicaciones como captura y almacenamiento de gases, separación de productos químicos, catálisis y para actuar como sensores.

Además, la funcionalización de COPs también puede mejorar otras propiedades físicas, como puede ser la estabilidad térmica, conductividad eléctrica y resistencia mecánica[135,136], permitiendo integrar su uso en aplicaciones energéticas como baterías o sistemas destinados a la electrónica.

Dentro de este apartado, se pueden encontrar varias estrategias para funcionalizar los COPs, que van desde modificaciones post-síntesis hasta la incorporación de metales, métodos de exfoliación[137] y modificaciones mediante intercambio de ligandos, las cuales se detallarán más en profundidad a continuación y serán exploradas a lo largo de una de las líneas de investigación de la presente tesis doctoral, con la finalidad de definir nuevas plataformas o rutas sintéticas para ajustar y aportar propiedades más concretas.

a) Modificaciones post-síntesis

Las modificaciones post-síntesis son una de las formas más comunes de funcionalizar los COPs[138] mediante introducción de grupos funcionales en la estructura del COP después de su síntesis inicial. Esto se logra mediante reacciones químicas, como la sustitución de grupos funcionales, la adición de nuevos centros activos o la modificación de los mismos en la propia red del COP que permiten ajustar las propiedades químicas y reactivas del material[139,140], además de ampliar su capacidad de adsorción, mejorar su selectividad o conferirle nuevas funcionalidades.

Una de las modificaciones post-síntesis más habituales en los COPs es la sustitución de grupos funcionales que implica reemplazar selectivamente dichos grupos presentes en la estructura del COP por otros grupos funcionales que se

deseen incorporar. La sustitución puede lograrse mediante reacciones químicas como la sustitución nucleofílica o electrofílica, que permiten cambiar las funciones enlazadas a los átomos de carbono del COP e incluso puede alterar sus propiedades químicas y reactivas, así como su capacidad de adsorción, selectividad y reactividad química (**Figura 1.19**).

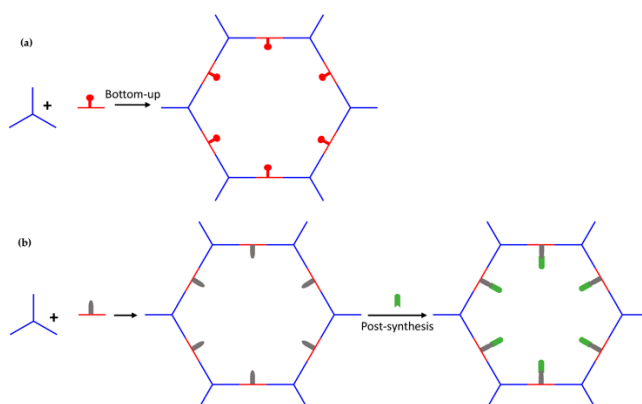


Figura 1.19 Sustitución del grupo funcional en COPs. (a) Funcionalización directa (b) Funcionalización post-síntesis. Reproducido con permiso de la referencia [86]. Copyright (2021) Nanomaterials.

Otra modificación post-síntesis, es la adición de grupos funcionales que implica la introducción de nuevos centros activos en la estructura del COPc mediante reacciones de acoplamiento, a través de la reacción de Sonogashira, la reacción de Buchwald-Hartwig o la reacción de Suzuki-Miyaura. Estas reacciones permiten la incorporación selectiva de grupos funcionales específicos, lo que amplía las funcionalidades del COP y puede conferirle nuevas propiedades como mejorar las propiedades catalíticas, la actividad fotoluminiscente o la conductividad eléctrica. Además de la sustitución y la adición de grupos funcionales, las modificaciones post-síntesis también pueden incluir la modificación de los centros reactivos presentes en la estructura del COP que implica su activación para permitir reacciones químicas específicas[141–143]. Por ejemplo, los grupos amina pueden ser activados para permitir su funcionalización mediante reacciones de acoplamiento con

compuestos reactivos. De ese modo, Hua et al.[139] sintetizaron el material COF-V, compuesto por las subunidades 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno y 2,5-divinitereftaldehído, mediante reacciones de acoplamiento (descrito en la **Figura 1.20**) se puede observar cómo los dobles enlaces estructurales que presenta el material reaccionan post-síntesis con ditioles con el objetivo de obtener un COP con tioles libres en sus poros y ser utilizados para captura de metales e incluso proteínas o fármacos.

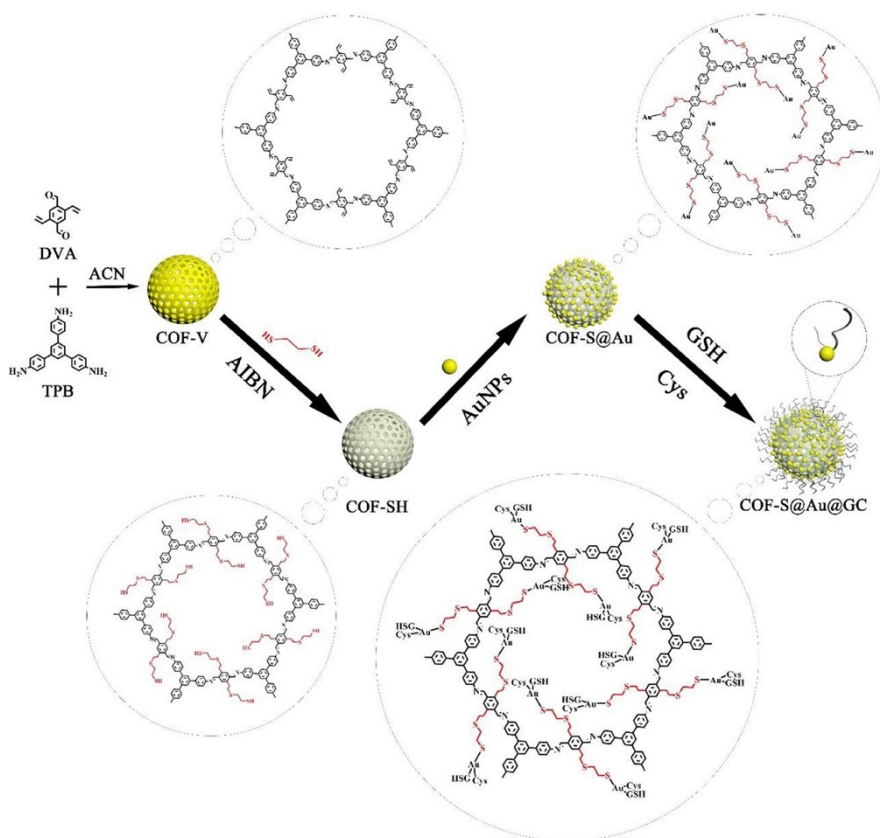


Figura 1.20 Sustitución post-síntesis del COF-V[139]. Reproducido con permiso de la referencia [139]. Copyright (2022) Angew. Chem. Int. Ed.

b) Incorporación de metales

Otra estrategia importante en las modificaciones post-síntesis de los COPs es la incorporación de metales para incrementar sus funcionalidades y mejorar propiedades como, por ejemplo, optimizar su conductividad eléctrica, estabilidad y resistencia al calor, lo que los hace atractivos para aplicaciones en dispositivos electrónicos y sensores[55], además de ampliar su uso en condiciones de alta temperatura.

Una forma común de incorporar metales en los COPs es mediante la introducción directa de iones metálicos durante la reacción post-síntesis[144]. Esto se logra mediante la adición de sales metálicas en la solución de reacción y la posterior formación de enlaces coordinados entre los iones metálicos y los grupos funcionales presentes en la estructura del COP, cuya incorporación puede dar lugar a la formación de centros catalíticamente activos, ampliando así las aplicaciones de los COPs en catálisis heterogénea. Dentro de este subapartado podemos encontrar el Co-TpBpy, reportado por Aiyappa et al.[145], un COP muy estable compuesto estructuralmente por unidades de bipyridina como se puede apreciar en la **Figura 1.21**, las cuales se enlazan posteriormente con átomos metálicos (en este caso cobalto) para conseguir mejorar sus propiedades electrocatalíticas, por ejemplo, en la reacción de oxidación de agua.

Los precursores metálicos pueden ser introducidos mediante métodos de impregnación o infiltración sobre la superficie o incluso anclarse en el interior del poro del material[146,147], seguidos de procesos de activación térmica u otras reacciones químicas para generar los centros activos. Esta técnica permite controlar la cantidad y la distribución espacial de los centros activos metálicos en el COP, lo que puede optimizar su desempeño catalítico (en el caso del paladio, platino, cobalto y níquel) o propiedades magnéticas (en el caso de tierras raras) realizando una apropiada selección de los metales según las propiedades finales buscados.

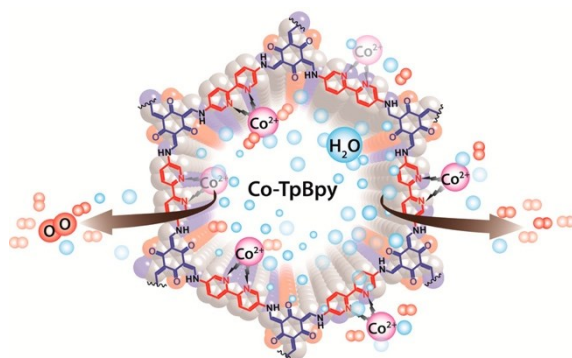


Figura 1.21 Incorporación de metales en material CoTpBpy. Reproducido con permiso de la referencia [145]. Copyright (2016) Chem. Mater.

c) Exfoliación

La exfoliación de los COPs[148] es otro método ampliamente investigado por investigadores destacados de talla mundial como son Banerjee et al.[149] para la funcionalización que implica la separación de láminas del COP en el caso de estructuras bidimensionales modificando su morfología. Esto se logra mediante la aplicación de técnicas físicas o químicas que rompen las interacciones entre las capas del COP y las dispersan en un medio propicio. Las capas exfoliadas pueden presentar propiedades mejoradas, como una alta área superficial y una mayor accesibilidad de los grupos funcionales presentes en su estructura, lo que les permitirá ser integrados en sensores o dispositivos electrónicos.

Los procesos de exfoliación y, en particular para los materiales tipo COP [150,151], tienen varias ventajas como aumentar la superficie específica del material además de mejorar su capacidad de adsorción, catálisis y aplicaciones relacionadas con la nanotecnología. Asimismo, las láminas de COP exfoliadas o CONs [152,153] pueden ser utilizadas para fabricar membranas eficientes en reacciones selectivas de deshidratación de alcoholes como el n-butanol [154].

Exfoliación mecánica

La exfoliación de los COPs se puede lograr utilizando diferentes métodos siendo uno de los más comunes la exfoliación mediante dispersión mecánica[155], en el que se aplica una fuerza mecánica, como la ultrasonicación o la molienda en húmedo, para separar las láminas del COP y obtener una dispersión estable de láminas o asociaciones de ellas con un tamaño y espesor controlados (**Figura 1.22**).

Esta metodología se ha investigado y descrito en diversos materiales como el COF-43 (COP de hidrazona) por Banerjee et al.[117], donde con la ayuda de pequeñas gotas de disolvente y la acción mecánica del proceso de molturación, ya sea manual en un mortero o automatizada en un molino de bolas conlleva a la obtención de materiales deslaminados o exfoliados con mayor superficie específica para ser utilizados en procesos de adsorción.

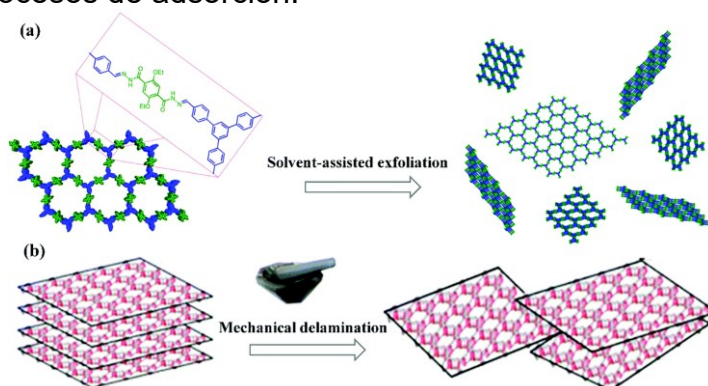


Figura 1.22 Exfoliación mecánica de COPs. Reproducido con permiso de la referencia [154]. Copyright (2019) Chem. Soc. Rev.

Exfoliación química

El siguiente proceso de exfoliación, quizás sea el menos utilizado para tal fin es la exfoliación química representada por Wang et al.[137] en la **Figura 1.23**, sin embargo, la intercalación molecular y posterior expansión de la estructura laminar del material, no sólo favorece la formación de nanoláminas sino que, además fomenta la incorporación de

propiedades activas en función de la naturaleza del agente intercalante[156,157] utilizado. Este componente provoca la expansión y separación de las capas, las cuales se pueden dispersar mediante ultrasonidos o a través del uso de un disolvente que permite obtener láminas de COP con una alta superficie específica y accesibilidad hacia los centros activos.

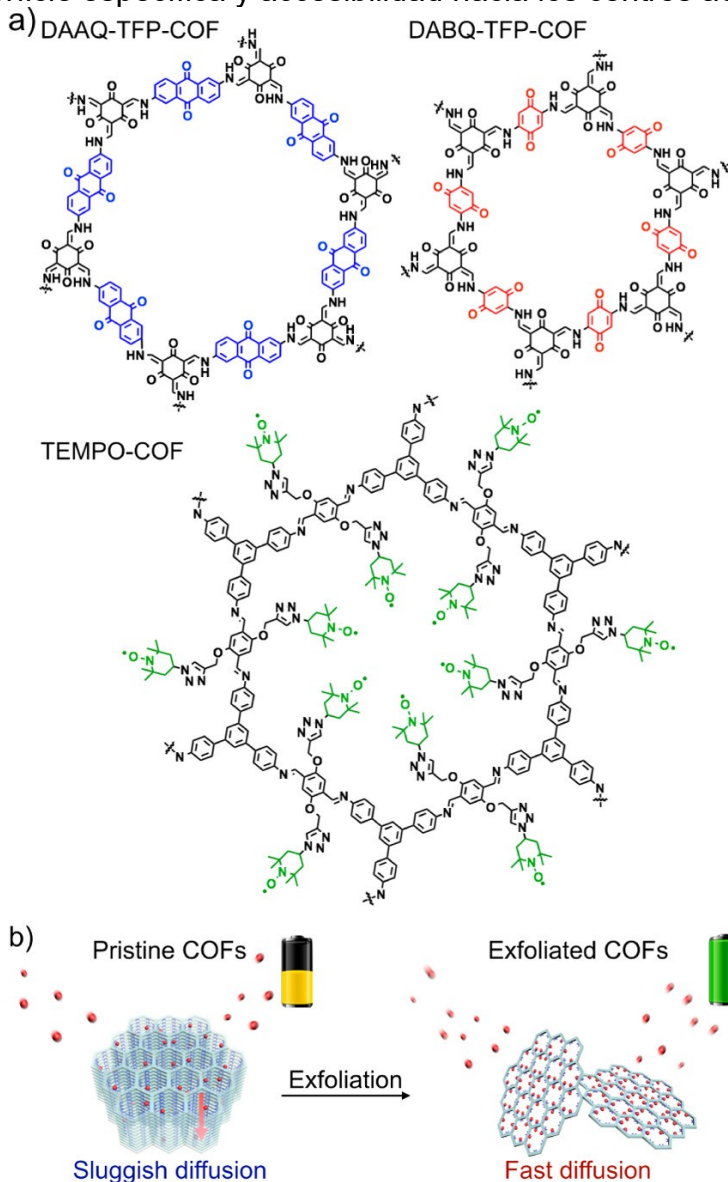


Figura 1.23 Exfoliación química de COPs. Reproducido con permiso de la referencia [137]. Copyright (2017) J. Am. Chem. Soc.

Tal y como se observa en la **figura anterior**, algunos materiales como el TEMPO-COF, formado por 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzo y 2,5bis(2-propinilo)tereftaldehído poseen el grupo funcional 2-azida-2,2,6,6-tetrametilpiperidina en las paredes estructurales de los poros incorporado post-sintéticamente, ofreciéndole fuertes fuerzas iónicas entre láminas, las cuales provocan así su rápida exfoliación.

El proceso de exfoliación en los COPs modifica sustancialmente su estructura y características. Al reducirse a capas ultrafinas, se maximiza el área expuesta, lo que mejora notablemente su capacidad de interacción en aplicaciones específicas como la captura selectiva de moléculas o el soporte catalítico en reacciones químicas. Además, las propiedades electrónicas y ópticas del material experimentan cambios significativos, lo que abre nuevas posibilidades para su integración en tecnologías avanzadas, especialmente en el desarrollo de sensores y dispositivos electrónicos de alta eficiencia.

d) Intercambio de ligandos

Por último, las modificaciones de los COPs mediante el intercambio de ligandos es una estrategia efectiva para cambiar selectivamente los grupos funcionales en la estructura de estos materiales. El intercambio de ligandos en los COPs[158–160] se realiza generalmente por inmersión de los mismos en una solución que contiene los nuevos ligandos y, durante este proceso, reaccionan con los centros de coordinación del COP inicial, reemplazando a los ligandos originales y formando nuevos enlaces químicos con la consiguiente introducción de los nuevos ligandos como podemos ver en los materiales TP-COF-BZ y TP-COF-DAB (**Figura 1.24**). Éstos mismos compuestos por enlaces de imina, son capaces de intercambiar ligandos bifenilos por fenilos, lo que implica que en reacciones post-sintéticas de intercambio de ligandos se podría modificar ligandos con similar longitud y mantener su porosidad o incluso ligandos con un orden de longitud inferior/superior obteniéndose materiales con propiedades de adsorción mejoradas. En su estudio, Zhao et al. [161] investigaron cómo mejorar la

cristalinidad y la estabilidad térmica del TP-COF-BZ transformándolo en TP-COF-DAB, dado que el TP-COF-BZ presenta un rendimiento inferior en estos aspectos en comparación con el TP-COF-DAB. La diferencia radica en la mayor reactividad del 1,4-diaminobenceno, que posee grupos amino donantes de electrones en la posición para, lo que la hace más efectiva que la bencidina. Por tanto, para lograr esta transformación, sustituyeron las unidades de bencidina en el TP-COF-BZ con un exceso de 1,4-diaminobenceno (10 equivalentes) obteniéndose el mejor resultado, con la transformación casi completa después de 4 horas. De este modo, numerosas investigaciones han demostrado nuevas rutas de funcionalización mediante procesos de intercambio de ligandos en los materiales tipo COP, permitiéndoles modificar fácilmente su propiedades de adsorción mejoradas al modificar sus características texturales, así como su capacidad estructural.

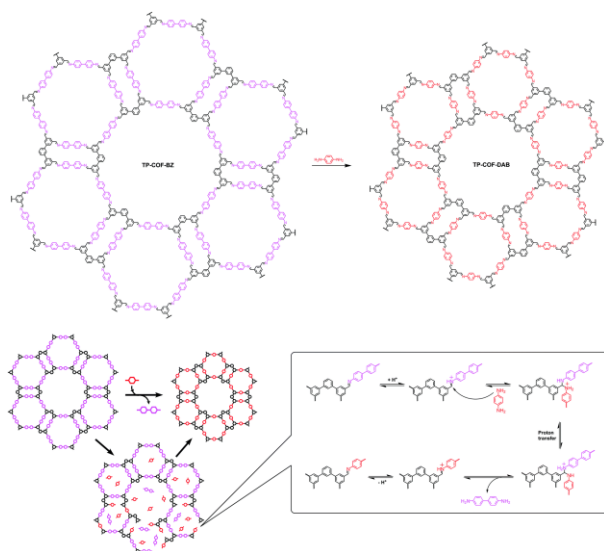


Figura 1.24 Intercambio de ligandos en COPs. Reproducido con permiso de la referencia [65]. Copyright (2019) Chem. Soc. Rev.

1.6 Aplicaciones para los COPs

Las aplicaciones de los COPs abarcan una amplia gama de áreas[162,163], desde la energía y el medio ambiente hasta la

medicina y la catálisis. En el campo de la energía, los COPs han sido investigados como materiales para almacenamiento y conversión de energía. Su alta superficie específica y capacidad de carga permiten una mayor interacción con los electrodos, lo que mejora el rendimiento y la capacidad de almacenamiento de energía y gracias a ello son materiales ideales para su uso en baterías y supercondensadores de alta capacidad y rendimiento. Además, la estructura porosa de los COPs puede facilitar la difusión de iones y electrones, lo que resulta en una mayor eficiencia electroquímica[164].

Por otro lado, los COPs también han demostrado ser prometedores en aplicaciones de captura, almacenamiento y separación de gases, como el dióxido de carbono, lo que podría tener implicaciones importantes en la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. En el ámbito medioambiental, los COPs se han estudiado como materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes del agua y del aire, lo que los convierte en excelentes materiales para procesos de purificación y filtración debido a su estructura porosa y selectividad de adsorción que permite la captura eficiente de moléculas contaminantes, como metales pesados y compuestos orgánicos.

En el campo de la medicina[165,166], los COPs han despertado un gran interés debido a su capacidad de encapsular y liberar fármacos de manera controlada, ya que la porosidad y la superficie funcional de los COPs permiten el almacenamiento de fármacos en su estructura ofreciendo una plataforma para la liberación sostenida y dirigida de medicamentos y, esta clase de materiales pueden ser modificados químicamente para mejorar su biocompatibilidad y direccionar su acción terapéutica hacia sitios específicos en diferentes órganos y tejidos.

Los COPs también pueden actuar como catalizadores heterogéneos altamente eficientes y selectivos en diversas reacciones químicas. Estos materiales se utilizan como soportes catalíticos, mejorando la actividad y selectividad de los catalizadores y han demostrado ser eficaces en la catálisis de reacciones importantes para la síntesis de productos de

química fina, en la conversión de energía y en la catálisis enzimática gracias a su versatilidad, estabilidad y capacidad de reuso, siendo candidatos prometedores para aplicaciones catalíticas en la industria química y otras áreas relacionadas.

A medida que se avanza en la investigación de los COPs, es probable que se descubran nuevas aplicaciones y se optimicen las propiedades existentes, lo que abre un futuro prometedor para estos materiales.

Los COPs electroactivos pueden diseñarse incorporando centros electroactivos (por ejemplo, especies ricas en electrones y metales) en sus estructuras, o hibridando COPs con otros componentes electroactivos como el COP p-FeporNH₂-BTA (marco orgánico covalente electroactivo basado en porfirina de hierro) que presenta buenas propiedades electroquímicas redox y actividad electrocatalítica hacia la reducción del peróxido de hidrógeno[167] . Además, recientemente Wang et al. [168] describió COPs electroactivos con múltiples centros activos redox como el COP DHTA-TTA con el fin de utilizarse en la construcción de sensores electroquímicos para la detección de peróxido de hidrógeno o ácido ascórbico y nivel de pH basado en señales de corriente y potencial.

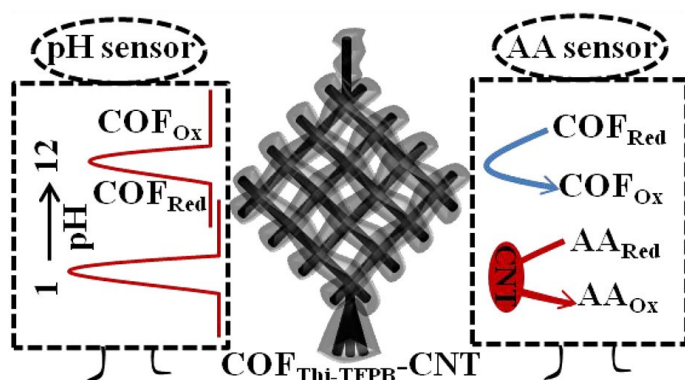


Figura 1.25. El material COP DHTA-TTA utilizado como sensor electroquímico. Reproducido con permiso de la referencia [168]. Copyright (2020) J. Am. Chem. Soc.

Una de las principales aplicaciones de los COPs en electroquímica es su uso como supercondensadores debido a su alta superficie específica y su estructura porosa que permite una mayor capacidad de almacenamiento de carga y una rápida transferencia de electrones[169–171]. Además, la posibilidad de modificar la estructura y la composición de los COPs permite ajustar sus propiedades electroquímicas[145], como la capacidad y la estabilidad cíclica, para mejorar su rendimiento.

Recientemente, Nabeela et al.[164] detallan que los COPs cada vez son más utilizados en aplicaciones de almacenamiento energético debido a su elevada porosidad, área superficial, estabilidad química y mecánica. Y, aunque exhiben una capacidad electroquímica limitada a causa de la ausencia de centros redox metálicos, otros investigadores como Wei et al. [172] han utilizado el material COF-LZU1 (**Figura 1.26**), conformado por 1,3,5-triformilbenceno y p-phenilendiamina, como soporte de anclaje de MXenos, nanomateriales de 1 nm de espesor y que están constituidos por metales, ofreciendo a los COPs una funcionalidad adicional con el objetivo de ser integrados en las baterías de estado sólido como un electrolito avanzado estructural.

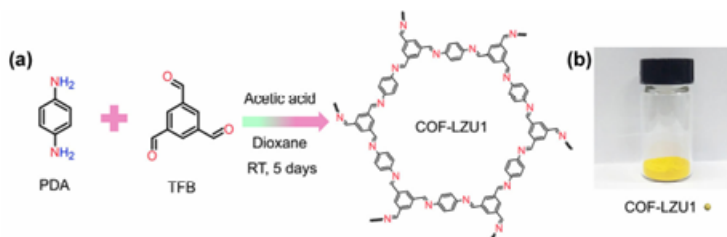


Figura 1.26 Proceso sintético del material COF-LZU1. Reproducido con permiso de la referencia [168]. Copyright (2021) Nanoresearch.

Cuando se habla sobre materiales porosos, como los COPs, destaca la adsorción como una de sus propiedades más relevantes. Éstos pueden adsorber moléculas en sus poros y cavidades debido a su estructura porosa y altamente ordenada, lo que les confiere propiedades de almacenamiento y separación de gases [173,174]. Asimismo, la adsorción selectiva en los COPs puede utilizarse en aplicaciones como

la captura y liberación controlada de moléculas, la detección de compuestos químicos y la catálisis heterogénea[175].

Para estudiar las propiedades adsorbentes que presentan estos materiales, Fan et al.[176] escogieron dos materiales tipo 2D-COPs sintetizados mediante procesos solvotermales: COF-LZU1, constituido por 1,3,5-triformilbenceno (TFB) y p-fenilendiamina(PDA); y el ACOF-1, formado por subunidades de TFB e hidrazina hidrata, para construir una membrana bicapa eficiente en la separación de gases como hidrógeno (H_2), dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) con elevada selectividad para separar el H_2 como se detalla en la **Figura 1.27**, superando notablemente los límites establecidos en 2008 para mezclas de gases permanentes, siendo una alternativa sostenible para la purificación de H_2 .

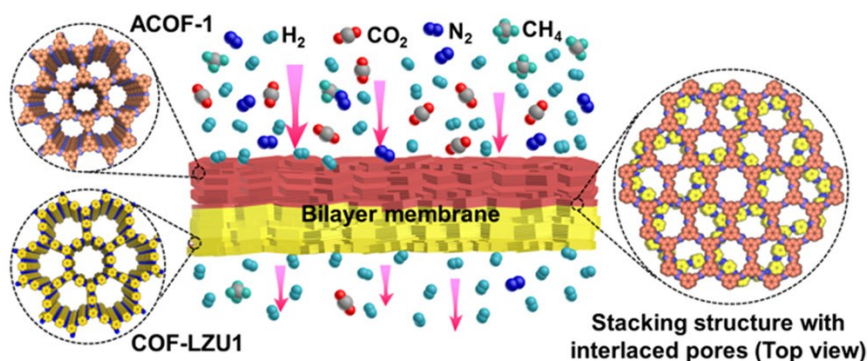


Figura 1.27 Propiedades de adsorción de los COPs. Reproducido con permiso de la referencia [176]. Copyright (2018) J. Am. Chem. Soc.

Además, es muy interesante descubrir la existencia de COPs como el material TFPB-DABDA diseñado a partir de 1,3,5-tris(p-formilfenil)benceno y 2,5-diaminobenceno-1,4-ácido disulfónico, es decir un material funcionalizado con grupos sulfónicos en su estructura interna para interactuar selectivamente con ciertos elementos lantánidos a través de interacciones químicas específicas, como coordinación química o interacciones de tipo Lewis. El rendimiento de adsorción del material TFPB-DABDA hacia La(III) muestra un

rápido incremento en los primeros 5 minutos observado en la **Figura 1.28**, seguido de un aumento más lento hasta los 45 minutos, momento en que la capacidad de adsorción llega a 0,1863 mmol/g y se estabiliza. Esto se debe a la presencia de numerosos grupos ácido sulfónico en los iCOFs, que pueden quelar con La(III). La capacidad máxima de adsorción para los lantánidos tempranos alcanza 0.1554 mmol/g, mientras que para los lantánidos tardíos es prácticamente nula, probablemente debido a la diferencia en el tamaño del radio iónico.

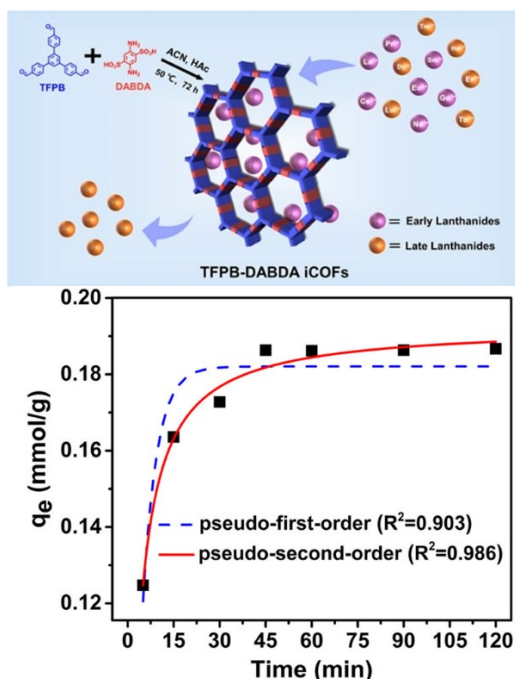


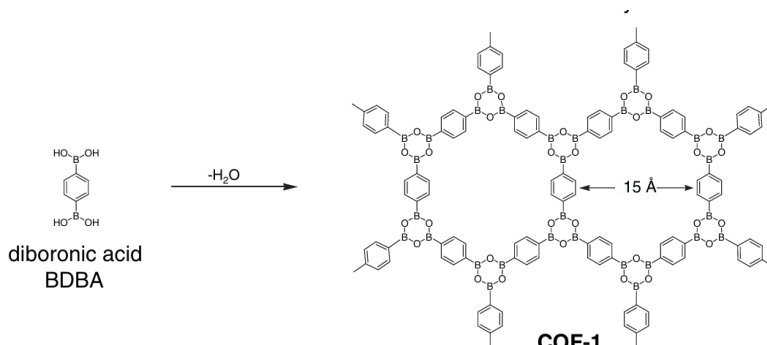
Figura 1.28. Adsorción de lantánidos en el material TFP-DABDA. Reproducido con permiso de la referencia [177]. Copyright (2022) Nano Mater.

1.6.1 COPs como catalizadores heterogéneos

Al igual que otros sólidos avanzados, la porosidad y las funcionalidades químicas de la estructura de los COPs, los habilita para intervenir en catálisis heterogénea, ya sea en organocatálisis o en catálisis organometálica, gracias a la incorporación de centros metálicos activos.

Estos materiales actúan como catalizadores sólidos en reacciones químicas que involucran una fase gaseosa o líquida, facilitando su manipulación y recuperación para su reutilización en múltiples ciclos de reacción[178,179]. Además, de ser utilizados en catálisis enzimática, imitando o mejorando las propiedades catalíticas de las enzimas naturales, y en fotocatalisis[180,181], donde pueden degradar contaminantes orgánicos presentes en el agua, utilizando la luz como fuente de energía para descomponer las moléculas tóxicas en productos más seguros.

De hecho, dentro de la familia de los COPs, los primeros COFs reportados en literatura científica datan de 2005 y fueron sintetizados por Yaghi et al.[182] mediante la reacción de derivados de ácido borónico como se aprecia en la **Figura 1.29**. Uno de los materiales sintetizados, el material COF-1, se obtuvo a través de la autocondensación del ácido borónico (BDDBA), dando lugar a un material descrito como una red bidimensional de poros hexagonales formados por enlaces tipo boroxina (anillos B_3O_3) de aproximadamente 1,5 nm de diámetro. El otro material, el COF-5, se preparó mediante la reacción de BDDBA y 2,3,6,7,10,11-hexahidrotrefenileno (HHTP), formando una estructura reticulada con los enlaces de éster bórico. Otros investigadores como Zhang et al.[183] han continuado estudiando estos materiales, en concreto el COF-1, en aplicaciones fotocatalíticas antimicrobianas. Esto les permitió degradar bacterias de un elevado grado de toxicidad como son *E. Coli* y *S. Aureus*, transformándolas en especies oxigenadas reactivas como $\cdot OH$, $\cdot O_2^-$ y O_2 .



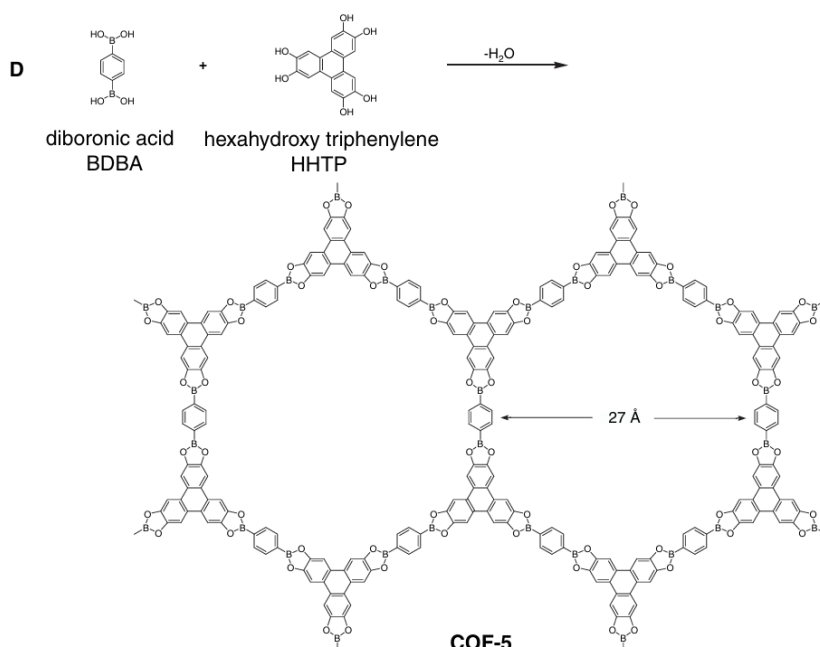


Figura 1.29 Estructura y representación de los materiales COF-1 y COF-5. Reproducido con permiso de la referencia [182]. Copyright (2005) Science.

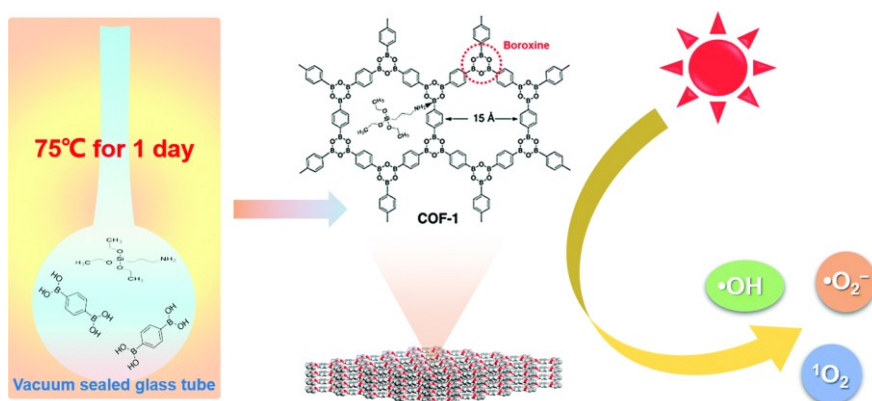


Figura 1.30 Esquema sintético del COF-1 y su aplicación fotocatalítica en la degradación de bacterias. Reproducido con permiso de la referencia [183]. Copyright (2022) Royal Soc. Chem.

Pasados unos años, en 2009, de nuevo el grupo del Prof. Yaghi sintetizó el primer material tipo COF con enlaces imina, el COF-300[184] (ver **Figura 1.31**), lo que supuso un avance significativo en el campo de los materiales avanzados, haciendo reaccionar un aldehído y una amina primaria. De hecho, el Prof. Gonçalves et al. [185] utilizaron este material como precursor para soportar acetato de paladio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) en su estructura gracias a la capacidad coordinante que presentan los compuestos nitrogenados como la imina estructural de estos materiales. Tras la funcionalización del COF-300, se evaluó su actividad catalítica del material en reacciones de acoplamiento C-C como la Suzuki-Miyaura, Heck, Heck-Matsuda o Sonogashira (**Figura 1.32**).

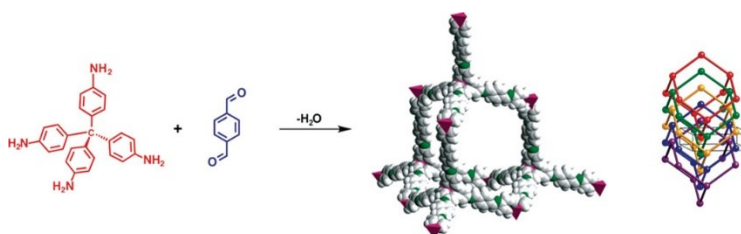


Figura 1.31 Estructura y representación del material COF-300. Reproducido con permiso de la referencia [184]. Copyright (2009) J. Am. Soc. Chem.

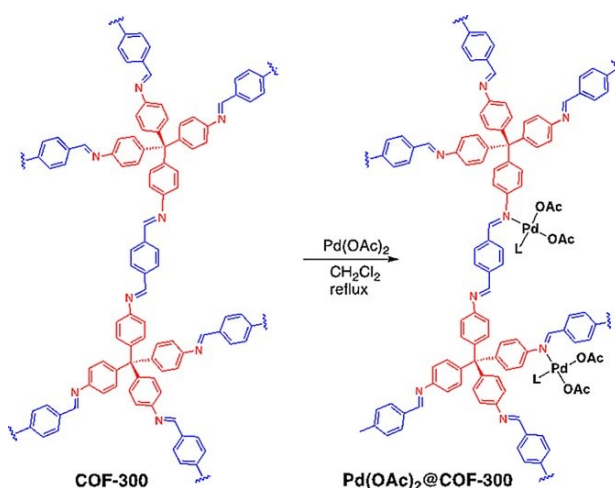


Figura 1.32 Obtención del material $\text{Pd}(\text{OAc})_2@\text{COF-300}$. Reproducido con permiso de la referencia [185]. Copyright (2016) ChemCatChem.

Paralelamente, Deng et al.[186] también utilizaron la versatilidad del material COF TAPB-PDA, sintetizado a partir del 1,3,5-tris(4aminofenil)benceno y p-terftaldehído, para catalizar la reacción de hidrogenación de compuestos insaturados, donde estos grupos facilitan la adsorción de sustratos y la activación de las moléculas de hidrógeno (**Figura 1.33**), permitiendo la formación de especies activas de hidruro y exhibiendo una reciclabilidad de hasta 5 ciclos de reacción consecutivos.

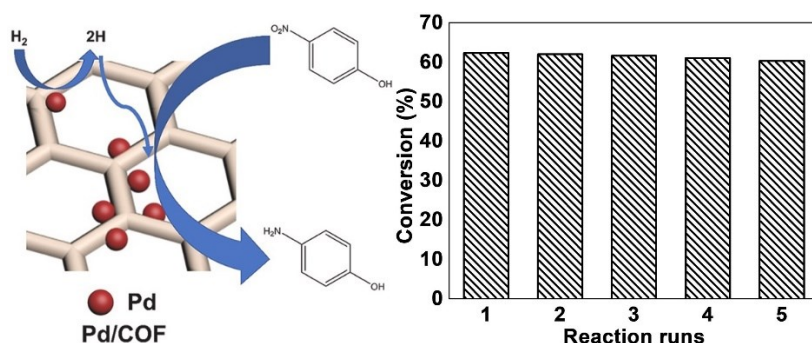


Figura 1.33 Reacción de hidrogenación haciendo uso del material Pd/COF como catalizador heterogéneo. Reproducido con permiso de la referencia [186]. Copyright (2022) Environ. Res.

Por su lado, Jin et al.[187] inmovilizaron acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) sobre el material TpPa- NO_2 , constituido por los monómeros 1,3,5-triformilphloroglucinol y 2-nitro-1,4-fenilendiamino, tras un proceso de funcionalización post-síntesis para reducir el grupo nitro a amina (TpPa- NH_2) y de ese modo, ofrecer una interacción más fuerte hacia los compuestos metálicos como es el caso del $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ hacia la obtención del Cu-COF (**Figura 1.34**). Los materiales TpPa- NO_2 y el TpPa- NH_2 se estudiaron en la reacción de condensación de Knoevenagel, una reacción clásica a partir de benzaldehído y malononitrilo catalizada por compuestos básico, por tanto, no era extraño de esperar una conversión de prácticamente el 94 % para el caso del material TpPa- NH_2 debido a la capacidad básica que presentan sus grupos amino. Además, todos los materiales sintetizados, incluido en Cu-COF fueron evaluados en la reacción de oxidación selectiva de estireno, donde el material Cu-COF alcanzó unos valores

máximos del 55,09 % de conversión y 81,88 % de selectividad hacia benzaldehído, cosa que ni siquiera el acetato de cobre individualmente puede lograr. Esto se debe no sólo a las propiedades catalíticas del cobre, además al estar integrado en el material TpPa-NH₂ que presenta una elevada área superficial, favorece la adsorción de los reactivos.

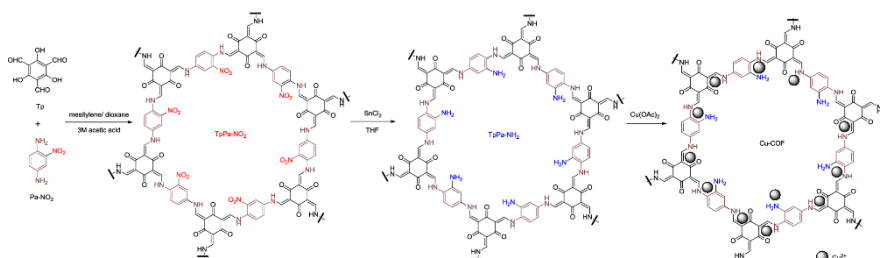


Figura 1.34 Estructura y representación de los materiales TpPa-NO₂, TpPa-NH₂ y Cu-COF. Reproducido con permiso de la referencia [187]. Copyright (2019) Trans. Metal Chem.

Gran diversidad de trabajos se han centrado en el uso de los materiales tipo COP como soportes estructurales debido a su elevada área superficial y porosidad, sin embargo es posible apreciar más allá de su papel en la catálisis organometálica ya que, ellos mismos pueden actuar como organocatalizadores tras ser sometidos a algunos de procesos de funcionalización, evitando toda la problemática que pueda ocasionar el uso de metales pesados o incluso tierras raras, como puede ser el lixiviado de la reacción. En este contexto, Maiti et al.[188] funcionalizaron el material COP-1, formado por 1,3,5-trietinilbenceno y 4,7-dibromobenzo[c][2,1,3]selenodiazol, con grupos sulfónicos dando lugar al COP-2, lo que le acabó confiriendo al material propiedades ácidas para ser utilizado como organocatalizador heterogéneo en la reacción de esterificación de ácidos carboxílicos con metanol, en este caso concreto como se puede observar en la **Figura 1.35**.

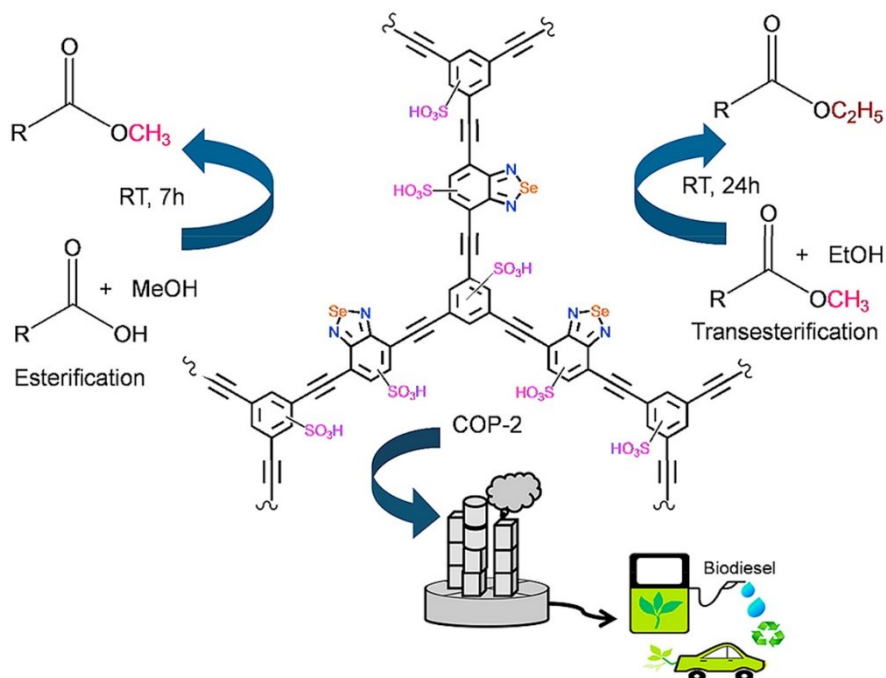


Figura 1.35 Estructura y representación del material COP-2 y la reacción de esterificación catalizada por el mismo. Reproducido con permiso de la referencia [188]. Copyright (2019) Microporous Mesoporous Mater.

Los materiales COF-HNU3 y COF-HNU4, los cuales provienen del material COF-HNU2, constituido por 1,3,5-tris(4aminofenil)benceno y 2-hidroxi-1,4-dicarbaldéido, han sido funcionalizados por Qiu et al.[189] con sales de imidazolio (bromuro de 1-(3-bromopropil)-3-metil-1H-imidazol-3-io o bromuro de 1-(3-bromopropil)-4-cloro-3-metil-1H-imidazol-3-io) (**Figura 1.36**), los cuales presentaron una eficiente actividad catalítica en las reacciones de cicloadición de epóxidos con CO_2 gracias a los canales nanoscópicos que conforman los aniones bromuro (Br^-) y los cationes de imidazolio en el interior de los poros, alcanzando conversiones mayores al 90 % y hasta 10 ciclos de reciclabilidad sin prácticamente perturbar su actividad (**Figura 1.37**).

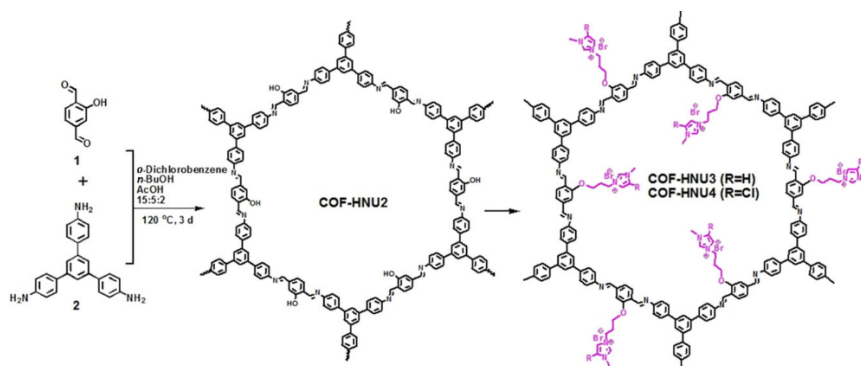


Figura 1.36 Estructura y representación de los materiales COF-HNU2, COF-HNU3 y COF-HNU4. Reproducido con permiso de la referencia [189]. Copyright (2019) ChemSusChem.

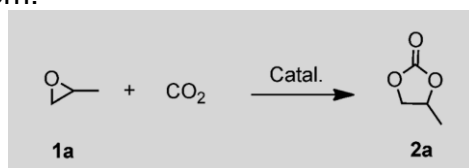


Figura 1.37 Reacción de cicloadición de epóxidos catalizada por los materiales COF-HNU funcionalizados con sales de imidazol. Reproducido con permiso de la referencia [189]. Copyright (2019) ChemSusChem.

Al poco tiempo del desarrollo de los COFs como organocatalizadores, se empezó a estudiar la integración estructural de componentes monoméricos fotocatalíticamente activos como por ejemplo las triazinas o los benzotiazoles, lo que permitió emplearlos como organofotocatalizadores en infinidad de reacciones que no se habían contemplado hasta el momento.

Zhuang et al.[190] investigaron sobre la incorporación de subunidades fotoactivas, como las triazinas, en las estructuras de los COPs mediante procesos de síntesis solvotermal. De este modo, se generaron una nueva subfamilia de materiales, las redes covalentes de triazina o *Covalent Triazine frameworks* (CTFs). Aquí se preparó el material DA-CTF (**Figura 1.38**), conformado por subunidades de 4,4',4''-nitrobenzonitrilo, para ser utilizado con éxito en reacciones de

fotodegradación catalítica de rodamina B (RhB) bajo condiciones de irradiación visible.

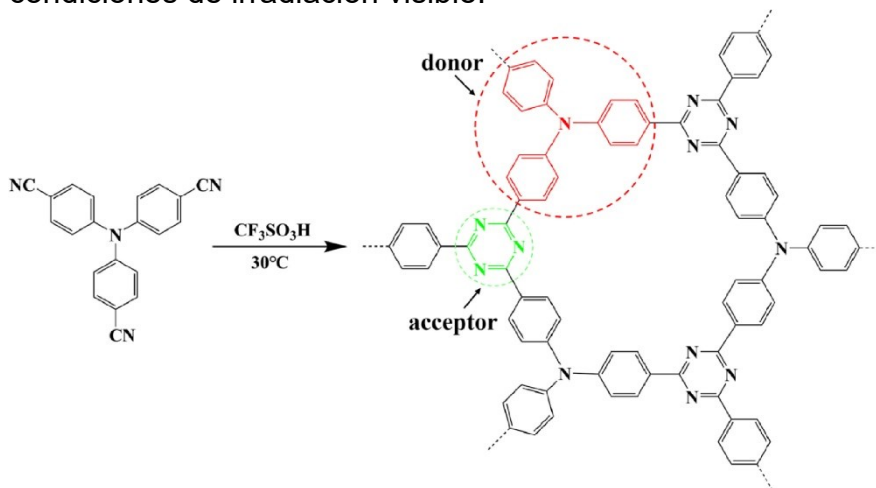


Figura 1.38 Estructura y representación del material DA-CTF. Reproducido con permiso de la referencia [190]. Copyright (2022) Mater. Res. Bull.

También en la bibliografía se encuentran ejemplos de CTFs con propiedades fotoreductoras de gran interés industrial. De hecho, los CTFs sintetizados con 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina y tereftaldehído o 2,3,5,6-tetrafluorotereftaldehído (**Figura 1.39**), es decir los materiales H-COF y TF-COF obtenidos por Wang et al.[191], favorecieron la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y obtener peróxido de hidrógeno como producto principal. Estos materiales exhibieron una elevada cristalinidad, estructura mesoporosa y abundantes centros ácidos de Lewis, lo que permitió una quimisorción acelerada de O_2 , promoviendo la separación y transferencia de carga y mostrando una robusta estabilidad fotoquímica alcanzando valores de producción de H_2O_2 de $1739 \text{ mol/h}\cdot\text{g}$ bajo irradiación de luz visible. Por otra parte, no es de extrañar que otros investigadores como Huang et al.[192] intenten incrementar las propiedades fotocatalíticas de los CTFs con la integración de otras subunidades estructurales como son los compuestos basados en tiofeno. Por ello, sintetizaron el material CTF-Th (**Figura 1.40**) a partir de la subunidad 2,5-dicianotiofeno, el cual posteriormente fue evaluado como catalizador heterogéneo en la reacción de

fotooxidación selectiva de bencilalcohol bajo luz visible (**Figura 1.41**).

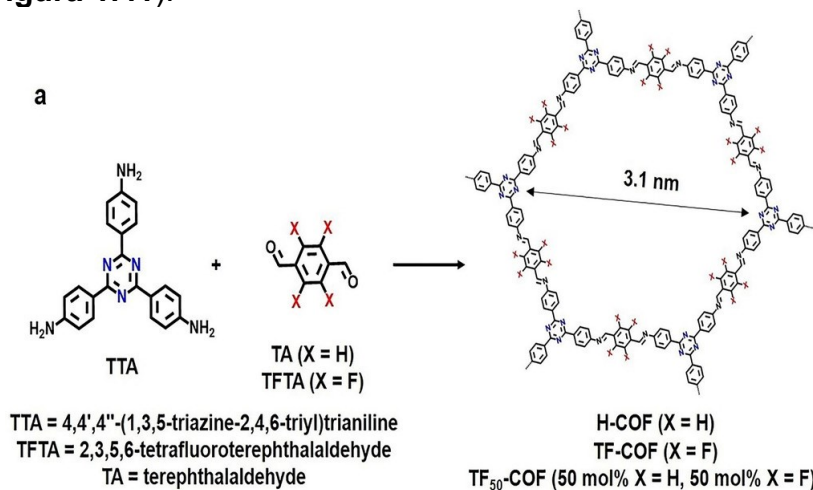


Figura 1.39 Estructura y representación de los materiales H-COF y TF-COF. Reproducido con permiso de la referencia [191]. Copyright (2022) Angew. Chem. Int. Ed.

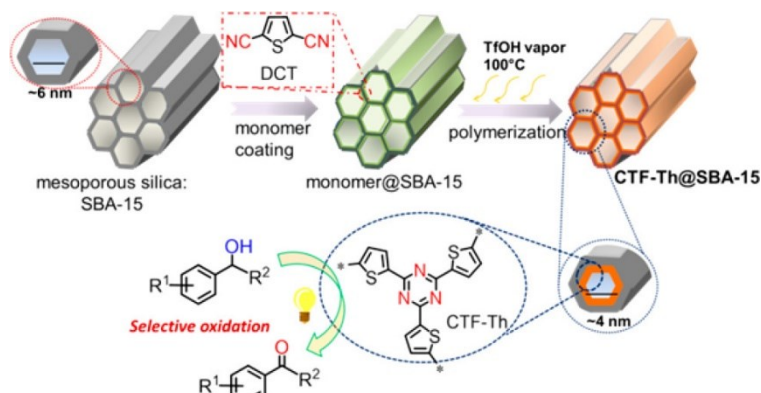


Figura 1.40 Estructura y representación del material CTF-Th. Reproducido con permiso de la referencia [192]. Copyright (2017) J. Am. Chem. Soc.

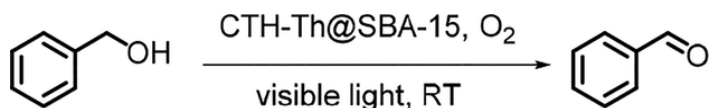


Figura 1.41 Reacción de fotooxidación de bencilalcohol catalizada por el material CTF-Th soportado sobre SBA-15. Reproducido con permiso de la referencia [192]. Copyright (2017) J. Am. Chem. Soc.

Los benzotiazoles también se han introducido en plataformas de COPs. Concretamente, dos derivados de benzotiazol fueron integrados en los materiales tipo COP con diferentes subunidades activas (como tris-benzotiazol triamina (TTz) y bis-benzotiazol diamina (BTz)) para la obtención de los materiales TTzTp y BTzTp haciéndolos reaccionar con 2,4,6-triformilfloroglucinol. Estos materiales fueron sintetizados por Kim et al.[70] para la conversión fotocatalítica de CO₂. Sin embargo, ésta no es la única ruta posible para la síntesis de estos materiales ya que, Paul et al.[193] diseñaron una ruta plataforma en un paso (síntesis *one pot*) para que durante la síntesis solvotermal de cualquier COP de tipo imina, con la incorporación de azufre elemental (S₈) al medio de reacción para que una vez formada la imina se coordine al S₈, resultando el BTZ-BCA-COF o el BTZ-TPA-COF, un material con enlaces de benzotiazol estructurales. Y no sólo se lleva a cabo la síntesis en un período más corto de tiempo, sino que además mantiene las propiedades fotocatalíticas en la reacción de transformación de ácidos borónicos a fenoles bajo luz visible.

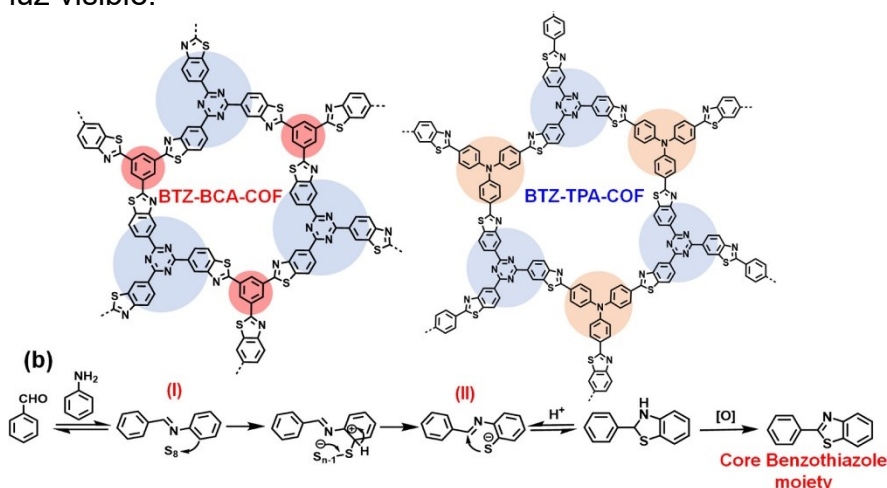


Figura 1.42 Estructura y representación de los materiales BTZ-BCA-COF y BTZ-TPA-COF. Reproducido con permiso de la referencia [193]. Copyright (2021) J. Am. Chem. Soc.

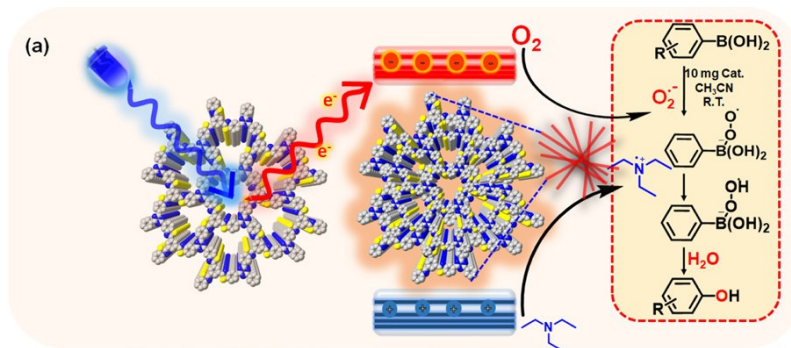


Figura 1.43 Reacción de transformación de ácidos borónicos a fenoles catalizada por los materiales BTZ-BCA-COF y BTZ-TPA-COF. Reproducido con permiso de la referencia [193]. Copyright (2021) J. Am. Chem. Soc.

1.7 Referencias

1. Yaghi, O.M. Reticular Chemistry in All Dimensions. *ACS Cent Sci* **2019**, 5, 1295–1300.
2. Zhang, Y.B.; Li, Q.; Deng, H. Reticular Chemistry at the Atomic, Molecular, and Framework Scales. *Nano Res* **2021**, 14, 335–337.
3. Jiang, H.; Alezi, D.; Eddaoudi, M. A Reticular Chemistry Guide for the Design of Periodic Solids. *Nat Rev Mater* **2021**, 6, 466–487.
4. Freund, R.; Canossa, S.; Cohen, S.M.; Yan, W.; Deng, H.; Guillermin, V.; Eddaoudi, M.; Madden, D.G.; Fairen-Jimenez, D.; Lyu, H.; et al. 25 Years of Reticular Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 23946–23974.
5. Yaghi, O.M. Reticular Chemistry - Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks. *J Am Chem Soc* **2016**, 138, 15507–15509.
6. Yaghi, O.M.; Kalmutzki, M.J.; Diercks, C.S. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*; ISBN 9783527345021.
7. Chen, Z.; Kirlikovali, K.O.; Li, P.; Farha, O.K. Reticular Chemistry for Highly Porous Metal-Organic Frameworks: The Chemistry and Applications. *Acc Chem Res* **2022**, 55, 579–591.
8. Jiang, H.; Moosavi, S.M.; Czaban-Jóźwiak, J.; Torre, B.; Shkurenko, A.; Ameer, Z.O.; Jia, J.; Alsadun, N.; Shekhah, O.;

- Di Fabrizio, E.; Smit, B.; Eddaoudi, M.; Reticular Chemistry for the Rational Design of Mechanically Robust Mesoporous Merged-Net Metal-Organic Frameworks. *Matter* **2023**, *6*, 285–295.
9. Yu, J.; Gaedke, M.; Schaufelberger, F. Dynamic Covalent Chemistry for Synthesis and Co-Conformational Control of Mechanically Interlocked Molecules. *European J Org Chem* **2023**, *26*.
 10. Rowan, S.J.; Cantrill, S.J.; Cousins, G.R.L.; Sanders, J.K.M.; Stoddart, J.F. Dynamic Covalent Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
 11. Lohse, M.S.; Bein, T. Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications. *Adv Funct Mater* **2018**, *28*.
 12. Lehn, J.M. Dynamic Combinatorial Chemistry and Virtual Combinatorial Libraries. *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 2455–2463.
 13. Chongdar, S.; Bhattacharjee, S.; Bhanja, P.; Bhaumik, A. Porous Organic–Inorganic Hybrid Materials for Catalysis, Energy and Environmental Applications. *Chem. Commun* **2022**, *58*, 3429–3460.
 14. Cabrero-Antonino, J.R.; García, T.; Rubio-Marqués, P.; Vidal-Moya, J.A.; Leyva-Pérez, A.; Al-Deyab, S.S.; Al-Resayes, S.I.; Díaz, U.; Corma, A. Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Solids with Copper Complex Framework and Their Catalytic Activity for the S-Arylation and the Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions. *ACS Catal* **2011**, *1*, 147–158.
 15. Taguchi, A.; Schüth, F. Ordered Mesoporous Materials in Catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1–45.
 16. Watabe, M.; Kuroda, R.; Ushio, M.; Ogasawara, M.; Nakata, S.; Haruyama, T. Synthesis of Novel Hybrid Type Porous Materials. *J. Japan Pet. Inst.* **2012**, *55*, 332–338.
 17. Zhu, T.; Han, Y.; Liu, S.; Yuan, B.; Liu, Y.; Ma, H. Porous Materials Confining Single Atoms for Catalysis. *Front Chem* **2021**, *9*, 717201.
 18. Mukherjee, G.; Thote, J.; Aiyappa, H.B.; Kandambeth, S.; Banerjee, S.; Vanka, K.; Banerjee, R. A Porous Porphyrin Organic Polymer (PPOP) for Visible Light Triggered Hydrogen Production. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4461–4464.
 19. Tian, P.; Ai, Z.; Hu, H.; Wang, M.; Li, Y.; Gao, X.; Qian, J.; Su, X. Synthesis of Electron-Rich Porous Organic Polymers via

- Schiff-Base Chemistry for Efficient Iodine Capture. *Molecules* **2022**, *27*, 5161.
20. Esrafil, A.; Wagner, A.; Inamdar, S.; Acharya, A.P. Covalent Organic Frameworks for Biomedical Applications. *Adv Healthc Mater* **2021**, *10*.
 21. Song, H.; Wang, N.; Shi, X.; Meng, H.; Han, Y.; Wu, J.; Xu, J.; Xu, Y.; Sun, T.; Zhang, X. Photocatalytic Active Silver Organic Framework: Ag(I)-MOF and Its Hybrids with Silver Cyanamide. *Appl Organomet Chem* **2020**, *34*, 1–12.
 22. Yuan, Y.; Zhu, G. Porous Aromatic Frameworks as a Platform for Multifunctional Applications. *ACS Cent Sci* **2019**, *5*, 409–418.
 23. Kalla, R.M.N.; Kim, M.R.; Kim, I. Sulfonic Acid-Functionalized, Hyper-Cross-Linked Porous Polyphenols as Recyclable Solid Acid Catalysts for Esterification and Transesterification Reactions. *Ind Eng Chem Res* **2018**, *57*, 11583–11591.
 24. Biswal, B.P.; Chaudhari, H.D.; Banerjee, R.; Kharul, U.K. Chemically Stable Covalent Organic Framework (COF)-Polybenzimidazole Hybrid Membranes: Enhanced Gas Separation through Pore Modulation. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4695–4699.
 25. Weitkamp, J. *Zeolites and Catalysis*; Solid State Ion. **2000**; Vol. 131, 175–188.
 26. Ma, Y.; Tong, W.; Zhou, H.; Suib, S.L. A Review of Zeolite-like Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37*, 243–252.
 27. Xiao, J. Jia; Li, H.; Zhu, G. bin Hierarchically Porous MFI Zeolite Synthesized by Zeolite Seeding and Alkaline Steaming-Mediated Crystallization. *Advanced Powder Technology* **2016**, *27*, 1396–1403.
 28. Li, M.Y.; Wang, F.; Gu, Z.G.; Zhang, J. Synthesis of Homochiral Zeolitic Metal-Organic Frameworks with Amino Acid and Tetrazolates for Chiral Recognition. *RSC Adv* **2017**, *7*, 4872–4875.
 29. Ackley, M.W.; Rege, S.U.; Saxena, H. Application of Natural Zeolites in the Purification and Separation of Gases. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *61*, 25–42.
 30. Wang, H.; Du, G.; Jia, J.; Chen, S.; Su, Z.; Chen, R.; Chen, T. Hierarchically Porous Zeolites Synthesized with Carbon Materials as Templates. *Front Chem Sci Eng* **2021**, *15*, 1444–1461.

31. Díaz, U.; Vidal-Moya, J.A.; Corma, A. Synthesis and Characterization of Hybrid Organozeolites with High Organic Content. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *93*, 180–189.
32. Liu, Y.; Yang, X.; Yan, C.; Wang, H.; Zhou, S. Solvent-Free Synthesis of Zeolite LTA Monolith with Hierarchically Porous Structure from Metakaolin. *Mater Lett* **2019**, *248*, 28–31.
33. Kamal, K.; Bustam, M.A.; Ismail, M.; Grekov, D.; Shariff, A.M.; Pré, P. Optimization of Washing Processes in Solvothermal Synthesis of Nickel-Based Mof-74. *Materials* **2020**, *13*, 1–10.
34. Heo, D.Y.; Do, H.H.; Ahn, S.H.; Kim, S.Y. Metal-Organic Framework Materials for Perovskite Solar Cells. *Polymers* **2020**, *12*, 2061.
35. Murillo, B.; Zornoza, B.; de la Iglesia, O.; Wang, S.; Serre, C.; Téllez, C.; Coronas, J. Tin-Carboxylate MOFs for Sugar Transformation into Methyl Lactate. *Eur J Inorg Chem* **2019**, *21*, 1–24.
36. Bhunia, A.; Dey, S.; Moreno, J.M.; Diaz, U.; Concepcion, P.; Van Hecke, K.; Janiak, C.; Van Der Voort, P. A Homochiral Vanadium-Salen Based Cadmium Bpdc MOF with Permanent Porosity as an Asymmetric Catalyst in Solvent-Free Cyanosilylation. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1401–1404.
37. Zorainy, M.Y.; Gar Alalm, M.; Kaliaguine, S.; Boffito, D.C. Revisiting the MIL-101 Metal–Organic Framework: Design, Synthesis, Modifications, Advances, and Recent Applications. *J Mater Chem A Mater* **2021**, *9*, 22159–22217.
38. Tranchemontagne, D.J.; Hunt, J.R.; Yaghi, O.M. Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553–8557.
39. Safaei, M.; Foroughi, M.M.; Ebrahimpour, N.; Jahani, S.; Omid, A.; Khatami, M. A Review on Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *Trends Analyt Chem* **2019**, *118*, 401–425.
40. Zhu, Y.; Xu, P.; Zhang, X.; Wu, D. Emerging Porous Organic Polymers for Biomedical Applications. *Chem Soc Rev* **2022**, *51*, 1377–1414.
41. Tian, Y.; Zhu, G. Porous Aromatic Frameworks (PAFs). *Chem Rev* **2020**, *120*, 8934–8986.
42. Verde-Sesto, E.; Merino, E.; Rangel-Rangel, E.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Postfunctionalized Porous Polymeric Aromatic Frameworks with an Organocatalyst and a Transition

- Metal Catalyst for Tandem Condensation-Hydrogenation Reactions. *ACS Sustain Chem Eng* **2016**, 4, 1078–1084.
43. Karakhanov, E.; Kardasheva, Y.; Kulikov, L.; Maximov, A.; Zolotukhina, A.; Vinnikova, M.; Ivanov, A. Sulfide Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks for Naphthalene Hydroprocessing. *Catalysts* **2016**, 6, 122.
 44. Díaz, U.; Corma, A. Ordered Covalent Organic Frameworks, COFs and PAFs. From Preparation to Application. *Coord Chem Rev* **2016**, 311, 85–124.
 45. Yuan, Y.; Yang, Y.; Faheem, M.; Zou, X.; Ma, X.; Wang, Z.; Meng, Q.; Wang, L.; Zhao, S.; Zhu, G. Molecularly Imprinted Porous Aromatic Frameworks Serving as Porous Artificial Enzymes. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1800069.
 46. Valverde-González, A.; Fernández-Seriñan, P.; Matarín, Á.; Arnanz, A.; Sánchez, F.; Iglesias, M. Porous Aromatic Frameworks Containing Binaphthyl-Dihydroazepine Units (CBAPAFs) as Catalytic Supports for Asymmetric Reactions. *J Catal* **2022**, 413, 434–442.
 47. Merino, E.; Verde-Sesto, E.; Maya, E.M.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Mono-Functionalization of Porous Aromatic Frameworks to Use as Compatible Heterogeneous Catalysts in One-Pot Cascade Reactions. *Appl Catal A Gen* **2014**, 469, 206–212.
 48. Chen, P.; Sun, J.-S.; Zhang, L.; Ma, W.-Y.; Sun, F.; Zhu, G. Porous Aromatic Framework (PAF-1) as Hyperstable Platform for Enantioselective Organocatalysis. **2019**, 62, 194–202.
 49. Leonardi, M.; Villacampa, M.; Menéndez, J.C. Multicomponent Mechanochemical Synthesis. *Chem Sci* **2018**, 9, 2042–2064.
 50. Li, J.; Wang, Z.; Wang, Q.; Guo, L.; Wang, C.; Wang, Z.; Zhang, S.; Wu, Q. Construction of Hypercrosslinked Polymers for High-Performance Solid Phase Microextraction of Phthalate Esters from Water Samples. *J Chromatogr A* **2021**, 1641, 461972.
 51. Schukraft, G.E.M.; Woodward, R.T.; Kumar, S.; Sachs, M.; Eslava, S.; Petit, C. Hypercrosslinked Polymers as a Photocatalytic Platform for Visible-Light-Driven CO₂ Photoreduction Using H₂O. *ChemSusChem* **2021**, 14, 1720–1727.
 52. Liu, Y.; Chen, X.; Jia, X.; Fan, X.; Zhang, B.; Zhang, A.; Zhang, Q. Hydroxyl-Based Hyper-Cross-Linked Microporous

- Polymers and Their Excellent Performance for CO₂ Capture. *Ind Eng Chem Res* **2018**, *57*, 17259–17265.
53. Asadi Tashvigh, A.; Benes, N.E. Covalent Organic Polymers for Aqueous and Organic Solvent Nanofiltration. *Sep Purif Technol* **2022**, *298*, 121589.
 54. Xiang, Z.; Cao, D.; Dai, L. Well-Defined Two Dimensional Covalent Organic Polymers: Rational Design, Controlled Syntheses, and Potential Applications. *Polym Chem* **2015**, *6*, 1896–1911.
 55. Skorjanc, T.; Shetty, D.; Valant, M. Covalent Organic Polymers and Frameworks for Fluorescence-Based Sensors. *ACS Sens* **2021**, *6*, 1461–1481.
 56. Sang, N.; Zhan, C.; Cao, D. Highly Sensitive and Selective Detection of 2,4,6-Trinitrophenol Using Covalent-Organic Polymer Luminescent Probes. *J Mater Chem A Mater* **2014**, *3*, 92–96.
 57. Han, X.-H.; Liang, R.-R.; Zhou, Z.-B.; Qi, Q.-Y.; Zhao, X. Converting an Amorphous Covalent Organic Polymer to a Crystalline Covalent Organic Framework Mediated by a Repairing Agent †. *Chem. Commun* **2023**, *59*, 2461.
 58. Kuhn, P.; Forget, A.; Su, D.; Thomas, A.; Antonietti, M. From Microporous Regular Frameworks to Mesoporous Materials with Ultrahigh Surface Area: Dynamic Reorganization of Porous Polymer Networks. *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 13333–13337.
 59. Liu, X.; Feng, L.; Li, Y.; Xia, T.; Sui, Z.; Chen, Q.; Covalent Organic Frameworks Composites Containing Bipyridine Metal Complex for Oxygen Evolution and Methane Conversion, *Molecules* **2022**, *27*, 5193.
 60. Yang, Q.; Luo, M.; Liu, K.; Cao, H.; Yan, H. Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Applications. *Appl Catal B* **2020**, *276*, 119174.
 61. Guo, J.; Jiang, D. Covalent Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis: Principle, Current Status, and Challenges. *ACS Cent Sci* **2020**, *6*, 869–879.
 62. López-Magano, A.; Jiménez-Almarza, A.; Alemán, J.; Mas-Ballesté, R.; Metal–Organic Frameworks (MOFs) and Covalent Organic Frameworks (COFs) Applied to Photocatalytic Organic Transformations. *Catalysts* **2020**, *10*, 720.
 63. Chen, M.; Zhang, J.; Liu, C.; Li, H.; Yang, H.; Feng, Y.; Zhang, B. Construction of Pyridine-Based Chiral Ionic Covalent

- Organic Frameworks as a Heterogeneous Catalyst for Promoting Asymmetric Henry Reactions. *Org Lett* **2021**, *23*, 1748–1752.
64. Fan, J.; Wang, Z.; Cheng, H.; Wang, D.; Wee, A.T.S. On-Surface Synthesis and Applications of 2D Covalent Organic Framework Nanosheets. *Electron. Mater. Lett.* **2023**, *4*, 49–61.
 65. Segura, J.L.; Royuela, S.; Mar Ramos, M. Post-Synthetic Modification of Covalent Organic Frameworks. *Chem Soc Rev* **2019**, *48*, 3903–3945.
 66. Yadav, D.; Awasthi, S.K. An unsymmetrical covalent organic polymer for catalytic amide synthesis. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 179–186.
 67. Ji, G.; Zhao, Y.; Liu, Z. GreenChE Design of Porous Organic Polymer Catalysts for Transformation of Carbon Dioxide. *GreenChE* **2022**, *3*, 96–110.
 68. Nishiyori, R.; Tsuchihashi, A.; Mochizuki, A.; Kaneko, K.; Yamanaka, M.; Shirakawa, S. Design of Chiral Bifunctional Dialkyl Sulfide Catalysts for Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Bromolactonization. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16747–16752.
 69. Zhao, X.; Pachfule, P.; Thomas, A. Covalent Organic Frameworks (COFs) for Electrochemical Applications. *Chem Soc Rev* **2021**, *50*, 6871–6913.
 70. Kim, Y.H.; Kim, N.; Seo, J.M.; Jeon, J.P.; Noh, H.J.; Kweon, D.H.; Ryu, J.; Baek, J.B. Benzothiazole-Based Covalent Organic Frameworks with Different Symmetrical Combinations for Photocatalytic CO₂ Conversion. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 8705–8711.
 71. Li, H.; Li, H.; Dai, Q.; Li, H.; Brédas, J.L. Hydrolytic Stability of Boronate Ester-Linked Covalent Organic Frameworks. *Adv Theory Simul* **2018**, *1*, 1700015.
 72. Yu, L.; Li, Z.B.; Wang, D. Construction of Boronate Ester Based Single-Layered Covalent Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13771–13774.
 73. Smith, B.J.; Hwang, N.; Chavez, A.D.; Novotney, J.L.; Dichtel, W.R. Growth Rates and Water Stability of 2D Boronate Ester Covalent Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7532–7535.
 74. Wang, P.; Kang, M.; Sun, S.; Liu, Q.; Zhang, Z.; Fang, S. Imine-Linked Covalent Organic Framework on Surface for Biosensor. *Chin J Chem* **2014**, *32*, 838–843.

75. Yang, J.; Acharjya, A.; Ye, M.Y.; Rabeah, J.; Li, S.; Kochovski, Z.; Youk, S.; Roeser, J.; Grüneberg, J.; Penschke, C.; Schwarze, M.; Wang, T.; Lu, Y.; van de Krol, R.; Oschartz, M.; Schromäcker, R.; Saalfrank, P.; Thomas, A.; Protonated Imine-Linked Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19797–19803.
76. Hongmei, Y.; Zeyi, L.; Yuhuang, L.; Chengjiang, Z.; Gongke, L. Application of Imine Covalent Organic Frameworks in Sample Pretreatment. *Se Pu* **2022**, *40*, 109–122.
77. Martín-Illán, J.; Rodríguez-San-Miguel, D.; Rodríguez-San-Miguel, D.; Franco, C.; Imaz, I.; Maspoch, D.; Maspoch, D.; Puigmartí-Luis, J.; Zamora, F.; Green Synthesis of Imine-Based Covalent Organic Frameworks in Water. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6704–6707.
78. Frey, L.; Jarju, J.J.; Salonen, L.M.; Medina, D.D. Boronic-Acid-Derived Covalent Organic Frameworks: From Synthesis to Applications. *New J. Chem.* **2021**, *45*, 14879–14907.
79. Zhang, B.; Wei, M.; Mao, H.; Pei, X.; Alshimri, S.A.; Reimer, J.A.; Yaghi, O.M. Crystalline Dioxin-Linked Covalent Organic Frameworks from Irreversible Reactions. *J Am Chem Soc* **2018**, *140*, 12715–12719.
80. Maschita, J.; Banerjee, T.; Savasci, G.; Haase, F.; Ochsenfeld, C.; Lotsch, B. V. Ionothermal Synthesis of Imide-Linked Covalent Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15750–15758.
81. Duhović, S.; Dincă, M. Synthesis and Electrical Properties of Covalent Organic Frameworks with Heavy Chalcogens. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5487–5490.
82. Huang, X.; Sun, C.; Feng, X. Crystallinity and Stability of Covalent Organic Frameworks. *Sci China Chem* **2020**, *63*, 1367–1390.
83. Machado, T.F.; Serra, M.E.S.; Murtinho, D.; Valente, A.J.M.; Naushad, M. Covalent Organic Frameworks: Synthesis, Properties and Applications—An Overview. *Polymers* **2021**, *13*, 970.
84. Wang, H.; He, T.; Quan, D.; Wang, T.; Li, C.; Shen, Y. Thiosemicarbazide-Linked Covalent Organic Framework: Preparation, Properties and Applications. *ChemistrySelect* **2021**, *6*, 11490–11495.

85. Heravifard, Z.; Akbarzadeh, A.R.; Tayebi, L.; Rahimi, R. Structural Properties Covalent Organic Frameworks (COFs): From Dynamic Covalent Bonds to Their Applications. *ChemistrySelect* **2022**, *7*, e202202005.
86. Arqueros, C.; Zamora, F.; Montoro, C. A Perspective on the Application of Covalent Organic Frameworks for Detection and Water Treatment. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1651.
87. Tran, Q.N.; Lee, H.J.; Tran, N. Covalent Organic Frameworks: From Structures to Applications. *Polymers* **2023**, *15*, 1279.
88. Kang, C.; Zhang, Z.; Usadi, A.K.; Calabro, D.C.; Baugh, L.S.; Yu, K.; Wang, Y.; Zhao, D. Aggregated Structures of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks. *J Am Chem Soc* **2022**, *144*, 3192–3199.
89. Huang, X.; Sun, C.; Feng, X. Crystallinity and Stability of Covalent Organic Frameworks. *Sci China Chem* **2020**, *63*, 1367–1390.
90. Guo, L.; Zhang, J.; Huang, Q.; Zhou, W.; Jin, S. Progress in Synthesis of Highly Crystalline Covalent Organic Frameworks and Their Crystallinity Enhancement Strategies. *Chin Chem Lett* **2022**, *33*, 2856–2866.
91. Wan, J.; Shi, W.; Li, Y.; Yu, Y.; Wu, X.; Li, Z.; Lee, S.Y.; Lee, K.H. Excellent Crystallinity and Stability Covalent–Organic Frameworks with High Emission and Anions Sensing. *Macromol Rapid Commun* **2022**, *43*, 2200393.
92. Ning, J.; Gao, Y.; Cao, X.; Wei, H.; Wang, B.; Hao, L. Substituent Engineering of Covalent Organic Frameworks Modulates the Crystallinity and Electrochemical Reactivity. *J. Energy Chem.* **2022**, *65*, 490–496.
93. Roys, J.S.; O'Brien, J.M.; Stucchi, N.D.; Raj, G.; Hill, A.D.; Ye, J.; Brown, R.D. Enhanced Crystallinity of Covalent Organic Frameworks Formed Under Physical Confinement by Exfoliated Graphene. *Small* **2022**, *18*, 2204152.
94. Zhang, J.; Han, X.; Wu, X.; Liu, Y.; Cui, Y. Multivariate Chiral Covalent Organic Frameworks with Controlled Crystallinity and Stability for Asymmetric Catalysis. *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 8277–8285.
95. Qian, H.L.; Dai, C.; Yang, C.X.; Yan, X.P. High-Crystallinity Covalent Organic Framework with Dual Fluorescence Emissions and Its Ratiometric Sensing Application. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9*, 24999–25005.

96. Zhang, Y.B.; Su, J.; Furukawa, H.; Yun, Y.; Gándara, F.; Duong, A.; Zou, X.; Yaghi, O.M. Single-Crystal Structure of a Covalent Organic Framework. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 16336–16339.
97. Anderson, P.W.; Brinkman, W.F.; Huse, D.A. Physics: Thermodynamics of an Incommensurate Quantum Crystal. *Science* **2005**, *310*, 1164–1166.
98. Han, X.H.; Qi, Q.Y.; Zhou, Z.B.; Zhao, X. Designed Synthesis of a Two-Dimensional Covalent Organic Framework with Three-Level Hierarchical Porosity†. *Chin J Chem* **2020**, *38*, 1676–1680.
99. Basak, A.; Karak, S.; Banerjee, R. Covalent Organic Frameworks as Porous Pigments for Photocatalytic Metal-Free C-H Borylation. *J Am Chem Soc* **2023**, *145*, 7592–7599.
100. Zhang, Y.; Riduan, S.N.; Wang, J. Redox Active Metal- and Covalent Organic Frameworks for Energy Storage: Balancing Porosity and Electrical Conductivity. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16419–16431.
101. Bhunia, A.; Vasylyeva, V.; Janiak, C. From a Supramolecular Tetranitrile to a Porous Covalent Triazine-Based Framework with High Gas Uptake Capacities. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3961–3963.
102. Yang, W.; Du, Y.; Liu, B. Novel Environmentally Friendly Covalent Organic Framework/Poly(lactic Acid) Composite Material with High Chemical Stability for Sand-Control Material. *Polymers* **2023**, *15*, 1659.
103. Min, Y.; Liu, T.; Zhang, B.; Guo, L.; Wu, A.; Xian, D.; Wang, L. Inhibition of Lithium Dendrite Growth by High-Thermal-Stability Separator Containing Sulfonated Covalent Organic Frameworks and Polybenzimidazole. *J Memb Sci* **2023**, *677*, 121617.
104. Afshari, M.; Dinari, M. A Novel Triazine-Based Covalent Organic Framework: Enhancement Fire Resistance and Mechanical Performances of Thermoplastic Polyurethanes. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2021**, *147*, 106453.
105. Cheng, H.; Wang, T. Covalent Organic Frameworks in Catalytic Organic Synthesis. *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *363*, 144–193.
106. Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O.M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402*, 276–279.

107. Zhu, D.; Zhang, Z.; Alemany, L.B.; Li, Y.; Nnorom, N.; Barnes, M.; Khalil, S.; Rahman, M.M.; Ajayan, P.M.; Verduzco, R. Rapid, Ambient Temperature Synthesis of Imine Covalent Organic Frameworks Catalyzed by Transition-Metal Nitrates. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 3394–3400.
108. Tao, R.; Shen, X.; Hu, Y.; Kang, K.; Zheng, Y.; Luo, S.; Yang, S.; Li, W.; Lu, S.; Jin, Y.; Qiu, L.; Zhang, W.; Phosphine-Based Covalent Organic Framework for the Controlled Synthesis of Broad-Scope Ultrafine Nanoparticles. *Small* **2020**, *16*, 1–8.
109. Turangan, N.; Xu, Y.; Spratt, H.; Rintoul, L.; Bottle, S.; MacLeod, J. Self-Supporting Covalent Organic Framework Membranes Synthesized through Two Different Processes: Solvothermal Annealing and Solvent Vapor Annealing. *Nanotechnology* **2020**, *32*, 075604.
110. Xiong, S.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Wang, X.; Chu, J.; Zhang, R.; Gong, M.; Wu, B.; Liu, G.; Luo, W.; Xu, J. Solvothermal Synthesis and Enhanced Electrochromic Properties of Covalent Organic Framework/Functionalized Carbon Nanotubes Composites Electrochromic Materials with Anthraquinonoid Active Unit. *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **2022**, *235*, 111489.
111. Han, X.H.; Chu, J.Q.; Wang, W.Z.; Qi, Q.Y.; Zhao, X. A Two-Step Solvothermal Procedure to Improve Crystallinity of Covalent Organic Frameworks and Achieve Scale-up Preparation. *Chin Chem Lett* **2022**, *33*, 2464–2468.
112. Jiao, Y.; Nan, Y.; Wu, Z.; Wang, X.; Zhang, J.; Zhang, B.; Huang, S.; Shi, J. Mechanochemical Synthesis of Enzyme@covalent Organic Network Nanobiohybrids. *Appl Mater Today* **2022**, *26*, 101381.
113. Liu, G.; Chen, H.; Zhang, W.; Ding, Q.; Wang, J.; Zhang, L. Facile Mechanochemistry Synthesis of Magnetic Covalent Organic Framework Composites for Efficient Extraction of Microcystins in Lake Water Samples. *Anal Chim Acta* **2021**, *1166*, 338539.
114. Zhang, X.; Yan, Y.; Lu, Q.; He, B.; Liu, S.; Cai, M.; Ye, Q.; Zhou, F. Mechanochemical Preparation of Zwitterionic Polymer Functionalized Covalent Organic Frameworks as Water-Based Lubricant Additives. *Tribol Int* **2022**, *176*, 107892.
115. Yang, Y.; Zhao, W.; Niu, H.; Cai, Y. Mechanochemical Construction 2D/2D Covalent Organic Nanosheets Heterojunctions Based on Substoichiometric Covalent Organic

- Frameworks. *ACS Appl Mater Interfaces* **2021**, *13*, 42035–42043.
116. Wang, X.; Ma, R.; Hao, L.; Wu, Q.; Wang, C.; Wang, Z. Mechanochemical Synthesis of Covalent Organic Framework for the Efficient Extraction of Benzoylurea Insecticides. *J Chromatogr A* **2018**, *1551*, 1–9.
 117. Biswal, B.P.; Chandra, S.; Kandambeth, S.; Lukose, B.; Heine, T.; Banerjee, R. Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isoreticular Covalent Organic Frameworks. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 5328–5331.
 118. Homae, M.; Hamadi, H.; Nobakht, V.; Javaherian, M.; Salahshournia, B. Ultrasound-Assisted Synthesis of UiO-66-NHSO₃H via Post-Synthetic Modification as a Heterogeneous Brønsted Acid Catalyst. *Polyhedron* **2019**, *165*, 152–161.
 119. Zhang, Y.; Zhao, Y.G.; Muhammad, N.; Ye, M.L.; Zhu, Y. Ultrasound-Assisted Synthesis of Clover-Shaped Nano-Titania Functionalized Covalent Organic Frameworks for the Dispersive Solid Phase Extraction of N-Nitrosamines in Drinking Water. *J Chromatogr A* **2020**, *1618*, 460891.
 120. Głowniak, S.; Szcz, E'sniak'e'sniak, B.; Choma, J.; Jaroniec, M. Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials. *Molecules* **2023**, *28*, 2639.
 121. Yang, S.T.; Kim, J.; Cho, H.Y.; Kim, S.; Ahn, W.S. Facile Synthesis of Covalent Organic Frameworks COF-1 and COF-5 by Sonochemical Method. *RSC Adv* **2012**, *2*, 10179–10181.
 122. Gan, S.X.; Jia, C.; Qi, Q.Y.; Zhao, X. A Facile and Scalable Synthetic Method for Covalent Organic Nanosheets: Ultrasonic Polycondensation and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Chem Sci* **2022**, *13*, 1009–1015.
 123. Gabano, E.; Ravera, M. Microwave-Assisted Synthesis: Can Transition Metal Complexes Take Advantage of This “Green” Method? *Molecules* **2022**, *27*, 4249.
 124. Ren, S.; Bojdys, M.J.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimyak, Y.Z.; Adams, D.J.; Cooper, A.I. Porous, Fluorescent, Covalent Triazine-Based Frameworks via Room-Temperature and Microwave-Assisted Synthesis. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357–2361.
 125. Ritchie, L.K.; Trewin, A.; Reguera-Galan, A.; Hasell, T.; Cooper, A.I. Synthesis of COF-5 Using Microwave Irradiation and Conventional Solvothermal Routes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 132–136.

126. Díaz de Greñu, B.; Torres, J.; García-González, J.; Muñoz-Pina, S.; de los Reyes, R.; Costero, A.M.; Amorós, P.; Ros-Lis, J. V. Microwave-Assisted Synthesis of Covalent Organic Frameworks: A Review. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 208–233.
127. Chen, L.; Du, J.; Zhou, W.; Shen, H.; Tan, L.; Zhou, C.; Dong, L. Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Covalent Organic Frameworks (COFs) with Stable Superhydrophobicity for Oil/Water Separation. *Chem Asian J* **2020**, *15*, 3421–3427.
128. Zhang, W.; Qiu, L.G.; Yuan, Y.P.; Xie, A.J.; Shen, Y.H.; Zhu, J.F. Microwave-Assisted Synthesis of Highly Fluorescent Nanoparticles of a Melamine-Based Porous Covalent Organic Framework for Trace-Level Detection of Nitroaromatic Explosives. *J Hazard Mater* **2012**, *221–222*, 147–154.
129. Beagle, L.K.; Moore, D.C.; Kim, G.; Tran, L.D.; Miesle, P.; Nguyen, C.; Fang, Q.; Kim, K.H.; Prusnik, T.A.; Newburger, M.; Rao, R.; Lou, J.; Jariwala, D.; Baldwin, L.; Glavin, N. Microwave Facilitated Covalent Organic Framework/Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures. *ACS Appl Mater Interfaces* **2022**, *14*, 46876–46883.
130. Ji, W.; Guo, Y.S.; Xie, H.M.; Wang, X.; Jiang, X.; Guo, D.S. Rapid Microwave Synthesis of Dioxin-Linked Covalent Organic Framework for Efficient Micro-Extraction of Perfluorinated Alkyl Substances from Water. *J Hazard Mater* **2020**, *397*, 122793.
131. Kandambeth, S.; Mallick, A.; Lukose, B.; Mane, M. V.; Heine, T.; Banerjee, R. Construction of Crystalline 2D Covalent Organic Frameworks with Remarkable Chemical (Acid/Base) Stability via a Combined Reversible and Irreversible Route. *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 19524–19527.
132. Wang, X.; Hu, X.; Shao, Y.; Peng, L.; Zhang, Q.; Zhou, T.; Xiang, Y.; Ye, N. Ambient Temperature Fabrication of a Covalent Organic Framework from 1,3,5-Triformylphloroglucinol and 1,4-Phenylenediamine as a Coating for Use in Open-Tubular Capillary Electrochromatography of Drugs and Amino Acids. *Microchimica Acta* **2019**, *186*, 1–8.
133. Wei, H.; Chai, S.; Hu, N.; Yang, Z.; Wei, L.; Wang, L. The Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of a Crystalline Two-Dimensional Covalent Organic Framework with High CO₂ Capacity. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12178–12181.
134. Gao, C.; Bai, J.; He, Y.; Zheng, Q.; Ma, W.; Lei, Z.; Zhang, M.; Wu, J.; Fu, F.; Lin, Z. Postsynthetic Functionalization of Zr 4+

- Immobilized Core-Shell Structured Magnetic Covalent Organic Frameworks for Selective Enrichment of Phosphopeptides. *ACS Appl Mater Interfaces* **2019**, *11*, 13735–13741.
135. Brucks, S.D.; Bunck, D.N.; Dichtel, W.R. Functionalization of 3D Covalent Organic Frameworks Using Monofunctional Boronic Acids. *Polymer* **2014**, *55*, 330–334.
 136. Huang, N.; Chen, X.; Krishna, R.; Jiang, D.; Huang, N.; Chen, X.; Jiang, D.; Krishna, R. Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture through Channel-Wall Functionalization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2986–2990.
 137. Wang, S.; Wang, Q.; Shao, P.; Han, Y.; Gao, X.; Ma, L.; Yuan, S.; Ma, X.; Zhou, J.; Feng, X.; Wang, B. Exfoliation of Covalent Organic Frameworks into Few-Layer Redox-Active Nanosheets as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 4258–4261.
 138. Yusran, Y.; Guan, X.; Li, H.; Fang, Q.; Qiu, S. Postsynthetic Functionalization of Covalent Organic Frameworks. *Natl Sci Rev* **2020**, *7*, 170–190.
 139. Hua, S.; Feng, Q.; Xie, Z.; Mao, H.; Zhou, Y.; Yan, Y.; Ding, C.F. Post-Synthesis of Covalent Organic Frameworks with Dual-Hydrophilic Groups for Specific Capture of Serum Exosomes. *J Chromatogr A* **2022**, *1679*, 463406.
 140. Gui, B.; Liu, X.; Cheng, Y.; Zhang, Y.; Chen, P.; He, M.; Sun, J.; Wang, C. Tailoring the Pore Surface of 3D Covalent Organic Frameworks via Post-Synthetic Click Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113852.
 141. Fernandes, S.P.S.; Frey, L.; Cid-Seara, K.M.; Oliveira, O.; Guldris, N.; Carbó-Argibay, E.; Rodríguez-Abreu, C.; Kolen'ko, Y. V.; Silva, A.M.S.; Medina, D.D.; Salonen, L.M. A Post-Synthetic Modification Strategy for the Synthesis of Pyrene-Fused Azaacene Covalent Organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *343*, 112162.
 142. Chen, R.; Zhao, J.; Yu, Z.; Cong, M.; Wang, Y.; Wang, M.; Li, G.; Li, Z.; Zhao, Y. Post-Synthetic Fully π -Conjugated Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks for High-Performance Lithium Storage. *ACS Appl Mater Interfaces* **2022**, *15*, 830-837.

143. Yusran, Y.; Fang, Q.; Qiu, S. Postsynthetic Covalent Modification in Covalent Organic Frameworks. *Isr J Chem* **2018**, *58*, 971–984.
144. Ke, Z.; Cheng, Y.; Yang, S.; Li, F.; Ding, L. Modification of COF-108 via Impregnation/Functionalization and Li-Doping for Hydrogen Storage at Ambient Temperature. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 11461–11468.
145. Aiyappa, H.B.; Thote, J.; Shinde, D.B.; Banerjee, R.; Kurungot, S. Cobalt-Modified Covalent Organic Framework as a Robust Water Oxidation Electrocatalyst. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4375–4379.
146. Ma, H.C.; Kan, J.L.; Chen, G.J.; Chen, C.X.; Dong, Y. Bin Pd NPs-Loaded Homochiral Covalent Organic Framework for Heterogeneous Asymmetric Catalysis. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 6518–6524.
147. Chen, R.; Wang, F.; Zhang, J.; Shao, Y.; Jiang, H.; Liu, Y. Pd Nanoparticles Loaded on Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks with Enhanced Catalytic Performance for Phenol Hydrogenation. *Ind Eng Chem Res* **2020**, *59*, 18489–18499.
148. Chen, X.; Li, Y.; Wang, L.; Xu, Y.; Nie, A.; Li, Q.; Wu, F.; Sun, W.; Zhang, X.; Vajtai, R.; Ajayan, P.M.; Chen, L.; Wang, Y. High-Lithium-Affinity Chemically Exfoliated 2D Covalent Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901640.
149. Mitra, S.; Kandambeth, S.; Biswal, B.P.; Abdul Khayum, M.; Choudhury, C.K.; Mehta, M.; Kaur, G.; Banerjee, S.; Prabhune, A.; Verma, S.; Roy, S.; Kharul, U.; Banerjee, R. Self-Exfoliated Guanidinium-Based Ionic Covalent Organic Nanosheets (ICONS). *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 2823–2828.
150. Liu, J.; Liu, M.; Wang, X.; Wang, K.; Jin, S.; Tan, B. The Exfoliation of Crystalline Covalent Triazine Frameworks by Glycerol Intercalation. *Adv Mater Interfaces* **2021**, *8*, 2100374.
151. Ahmed, S.A.; Liao, Q.B.; Shen, Q.; Ashraf Baig, M.M.F.; Zhou, J.; Shi, C.F.; Muhammad, P.; Hanif, S.; Xi, K.; Xia, X.H.; Wang, K. PH-Dependent Slipping and Exfoliation of Layered Covalent Organic Framework. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12996–13001.
152. Wang, K.; Zhang, H.; Xiao, Y.; Ren, S.; Wang, Y.; Li, L. Efficient Exfoliation of Covalent Organic Frameworks by a Facile Thiol-Ene Reaction. *Chem. Eng. J.* **2023**, *454*, 140283.
153. Zhang, N.; Wang, T.; Wu, X.; Jiang, C.; Chen, F.; Bai, W.; Bai, R. Self-Exfoliation of 2D Covalent Organic Frameworks:

- Morphology Transformation Induced by Solvent Polarity. *RSC Adv* **2018**, *8*, 3803–3808.
154. Wang, H.; Zeng, Z.; Xu, P.; Li, L.; Zeng, G.; Xiao, R.; Tang, Z.; Huang, D.; Tang, L.; Lai, C.; Jiang, D.; Liu, Y.; Yi, H.; Qin, L.; Ye, S.; Ren, X.; Tang, W. Recent Progress in Covalent Organic Framework Thin Films: Fabrications, Applications and Perspectives. *Chem Soc Rev* **2019**, *48*, 488–516.
 155. Mu, X.; Zhan, J.; Feng, X.; Cai, W.; Song, L.; Hu, Y. Exfoliation and Modification of Covalent Organic Frameworks by a Green One-Step Strategy: Enhanced Thermal, Mechanical and Flame Retardant Performances of Biopolymer Nanocomposite Film. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **2018**, *110*, 162–171.
 156. Haldar, S.; Roy, K.; Kushwaha, R.; Ogale, S.; Vaidhyanathan, R. Chemical Exfoliation as a Controlled Route to Enhance the Anodic Performance of COF in LIB. *Adv Energy Mater* **2019**, *9*, 1902428.
 157. Burke, D.W.; Sun, C.; Castano, I.; Flanders, N.C.; Evans, A.M.; Vitaku, E.; McLeod, D.C.; Lambeth, R.H.; Chen, L.X.; Gianneschi, N.C.; Dichtel, W.R. Acid Exfoliation of Imine-Linked Covalent Organic Frameworks Enables Solution Processing into Crystalline Thin Films. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5165–5171.
 158. Cui, Y.; Miao, Z.; Liu, Q.; Jin, F.; Zhai, Y.; Zhang, L.; Wang, W.; Wang, K.; Liu, G.; Zeng, Y. Construction of a Three-Dimensional Covalent Organic Framework via the Linker Exchange Strategy. *Chem Res Chin Univ* **2022**, *38*, 402–408.
 159. Cao, C.; Wang, H.; Wang, M.; Liu, Y.; Zhang, Z.; Liang, S.; Yuhan, W.; Pan, F.; Jiang, Z. Conferring Efficient Alcohol Dehydration to Covalent Organic Framework Membranes via Post-Synthetic Linker Exchange. *J Memb Sci* **2021**, *630*, 119319.
 160. Dippold, V.; Vogl, S.; Grüneberg, J.; Thomas, A. Linker Exchange as Facile Method for Post-Synthetic Modification of β -Ketoenamine-Linked Covalent Organic Frameworks. *Macromol Rapid Commun* **2023**, *44*, 2300046.
 161. Qian, C.; Qi, Q.Y.; Jiang, G.F.; Cui, F.Z.; Tian, Y.; Zhao, X. Toward Covalent Organic Frameworks Bearing Three Different Kinds of Pores: The Strategy for Construction and COF-to-COF Transformation via Heterogeneous Linker Exchange. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6736–6743.

162. Zhang, L.; Yi, L.; Sun, Z.-J.; Deng, H. Covalent Organic Frameworks for Optical Applications. *Aggregate* **2021**, *2*, e24.
163. Guo, L.; Jin, S. Stable Covalent Organic Frameworks for Photochemical Applications. *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 973–983.
164. Nabeela, K.; Deka, R.; Abbas, Z.; Kumar, P.; Saraf, M.; Mobin, S.M. Covalent Organic Frameworks (COFs)/MXenes Heterostructures for Electrochemical Energy Storage. *Cryst Growth Des* **2023**, *23*, 3057–3078.
165. Li, S.; Zou, J.; Tan, L.; Huang, Z.; Liang, P.; Meng, X. Covalent Organic Frameworks: From Linkages to Biomedical Applications. *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 137148.
166. Jarju, J.J.; Lavender, A.M.; Espiña, B.; Romero, V.; Salonen, L.M. Covalent Organic Framework Composites: Synthesis and Analytical Applications. *Molecules* **2020**, *25*, 5404.
167. Xie, Y.; Xu, M.; Wang, L.; Liang, H.; Wang, L.; Song, Y. Iron-Porphyrin-Based Covalent-Organic Frameworks for Electrochemical Sensing H₂O₂ and PH. *Mater* **2020**, *112*, 110864.
168. Wang, L.; Xie, Y.; Yang, Y.; Liang, H.; Wang, L.; Song, Y. Electroactive Covalent Organic Frameworks/Carbon Nanotubes Composites for Electrochemical Sensing. *ACS Appl Nano Mater* **2020**, *3*, 1412–1419.
169. Zhang, K.; Kirlikovali, K.O.; Varma, R.S.; Jin, Z.; Jang, H.W.; Farha, O.K.; Shokouhimehr, M. Covalent Organic Frameworks: Emerging Organic Solid Materials for Energy and Electrochemical Applications. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12*, 27821–27852.
170. Haotian, R.; Zhu, Z.; Cai, Y.; Wang, W.; Wang, Z.; Liang, A.; Luo, A. Application of Covalent Organic Framework-Based Electrochemical Biosensors in Biological Sample Detection. *Acta Chimi Sin* **2022**, *80*, 1524.
171. Zhu, J.; Wen, W.; Tian, Z.; Zhang, X.; Wang, S. Covalent Organic Framework: A State-of-the-Art Review of Electrochemical Sensing Applications. *Talanta* **2023**, *260*, 124613.
172. Wei, C.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Tan, L.; Qian, Y.; Tao, Y.; Xiong, S.; Feng, J. Flexible and Stable 3D Lithium Metal Anodes Based on Self-Standing MXene/COF Frameworks for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Res* **2021**, *14*, 3576–3584.

173. Zhu, L.; Zhang, Y.B. Crystallization of Covalent Organic Frameworks for Gas Storage Applications. *Molecules* **2017**, *22*, 1149.
174. Li, Z.; Guo, J.; Wan, Y.; Qin, Y.; Zhao, M. Combining Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Covalent-Organic Frameworks (COFs): Emerging Opportunities for New Materials and Applications. *Nano Research* **2021**, *15*, 3514–3532.
175. Vassalini, I.; Alessandri, I. Switchable Stimuli-Responsive Heterogeneous Catalysis. *Catalysts* **2018**, *8*, 569.
176. Fan, H.; Mundstock, A.; Feldhoff, A.; Knebel, A.; Gu, J.; Meng, H.; Caro, J. Covalent Organic Framework-Covalent Organic Framework Bilayer Membranes for Highly Selective Gas Separation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10094–10098.
177. Li, B.; Chen, J.; Xiao, J.; Zhao, L.; Qiu, H. Nanoporous Sulfonic Covalent Organic Frameworks for Selective Adsorption and Separation of Lanthanide Elements. *ACS Appl Nano Mater* **2022**, *6*, 2498–2506.
178. Cheng, H.Y.; Wang, T. Covalent Organic Frameworks in Catalytic Organic Synthesis. *Adv Synth Catal* **2021**, *363*, 144–193.
179. Chowdhury, I.H.; Gupta, S.; Rao, V.G. Covalent Organic Framework: An Emerging Catalyst for Renewable Ammonia Production. *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300243.
180. Mashuri, S.I.S.; Ibrahim, M.L.; Kasim, M.F.; Mastuli, M.S.; Rashid, U.; Abdullah, A.H.; Islam, A.; Asikin-Mijan, N.; Tan, Y.H.; Mansir, N.; Kaus, N.H.M.; Hin, T.Y. Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: From the Basis to Current Challenges for Society. *Catalysts* **2020**, *10*, 1–29.
181. Pachfule, P.; Acharjya, A.; Roeser, J.; Langenhahn, T.; Schwarze, M.; Schomäcker, R.; Thomas, A.; Schmidt, J. Diacetylene Functionalized Covalent Organic Framework (COF) for Photocatalytic Hydrogen Generation. *J Am Chem Soc* **2018**, *140*, 1423–1427.
182. Côté, A.P.; Benin, A.I.; Ockwig, N.W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A.J.; Yaghi, O.M. Chemistry: Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
183. Zhang, Y.; Xu, X.; Liao, Q.; Wang, Q.; Han, Q.; Chen, P.; Xi, K. New Potential of Boron-Based COFs: The Biocompatible COF-1 for Reactive Oxygen Generation and Antimicrobial Applications. *J Mater Chem B* **2022**, *10*, 3285–3292.

184. Uribe-Romo, F.J.; Hunt, J.R.; Furukawa, H.; Klöck, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 4570–4571.
185. Gonçalves, R.S.B.; Deoliveira, A.B.V.; Sindra, H.C.; Archanjo, B.S.; Mendoza, M.E.; Carneiro, L.S.A.; Buarque, C.D.; Esteves, P.M. Heterogeneous Catalysis by Covalent Organic Frameworks (COF): Pd(OAc)₂@COF-300 in Cross-Coupling Reactions. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 743–750.
186. Deng, X.; Zhu, L.; Zhang, H.; Li, L.; Zhao, N.; Wang, J.; Osman, S.M.; Luque, R.; Chen, B.H. Highly Efficient and Stable Catalysts-Covalent Organic Framework-Supported Palladium Particles for 4-Nitrophenol Catalytic Hydrogenation. *Environ Res* **2022**, *214*, 114027.
187. Jin, D.; Wang, B.; Wu, X.; Li, J.; Mu, M.; Chen, L. Construction and Catalytic Applications of an Amino-Functionalized Covalent Organic Framework. *Trans. Metal Chem.* **2019**, *44*, 689–697.
188. Maiti, S.; Chowdhury, A.R.; Das, A.K. Benzosenadiazole-Based Nanoporous Covalent Organic Polymer (COP) as Efficient Room Temperature Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *283*, 39–47.
189. Qiu, J.; Zhao, Y.; Li, Z.; Wang, H.; Shi, Y.; Wang, J. Imidazolium-Salt-Functionalized Covalent Organic Frameworks for Highly Efficient Catalysis of CO₂ Conversion. *ChemSusChem* **2019**, *12*, 2421–2427.
190. Zhuang, Y.; Zhu, Q.; Li, G.; Wang, Z.; Zhan, P.; Ren, C.; Si, Z.; Li, S.; Cai, D.; Qin, P. Photocatalytic Degradation of Organic Dyes Using Covalent Triazine-Based Framework. *Mater Res Bull* **2022**, *146*, 111619.
191. Wang, H.; Yang, C.; Chen, F.; Zheng, G.; Han, Q. A Crystalline Partially Fluorinated Triazine Covalent Organic Framework for Efficient Photosynthesis of Hydrogen Peroxide. *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2022**, *61*, e202202328.
192. Huang, W.; Ma, B.C.; Lu, H.; Li, R.; Wang, L.; Landfester, K.; Zhang, K.A.I. Visible-Light-Promoted Selective Oxidation of Alcohols Using a Covalent Triazine Framework. *ACS Catal* **2017**, *7*, 5438–5442.
193. Paul, R.; Chandra Shit, S.; Mandal, H.; Rabeah, J.; Kashyap, S.S.; Nailwal, Y.; Shinde, D.B.; Lai, Z.; Mondal, J.

Benzothiazole-Linked Metal-Free Covalent Organic
Framework Nanostructures for Visible-Light-Driven
Photocatalytic Conversion of Phenylboronic Acids to Phenols.
ACS Appl. Nano Mater. **2021**, 4, 11732–11742.

Capítulo 2. Objetivos

La presente investigación se enfoca en el desarrollo de nuevos materiales basados en COPs para aplicaciones catalíticas. El estudio explorará las propiedades catalíticas de estos materiales con el objetivo de optimizar su diseño y maximizar su eficiencia en diversas reacciones químicas sostenibles. Se plantea la síntesis de COPs porosos basados en subunidades sulfuradas con excelentes actividades catalíticas que aceleren la velocidad de numerosas reacciones de transformación orgánica de gran interés industrial, seguida de la preparación de materiales COP con subunidades de triazina y tiofeno con propiedades fotocatalíticas mejoradas para reacciones de oxidación, además de centrar los esfuerzos en una línea de investigación adicional sobre modificaciones post-sintéticas de los COPs dirigidas a mejorar su rendimiento en dichas aplicaciones, donde se priorizará el uso de aldehídos y aminas como monómeros, ya que los COPs basados en enlaces de imina han sido seleccionados por su versatilidad y su capacidad para formar estructuras 2D, lo que facilita su posterior funcionalización.

En primer lugar, los COPs se obtendrán en condiciones de síntesis solvotermal o reacciones de química click. La formación de los materiales poliméricos se confirmará y se analizarán sus propiedades fisicoquímicas mediante análisis elemental, espectroscopia de infrarrojos y resonancia magnética nuclear, mientras que la obtención de la estructura cristalina y porosa deseada se estudiará mediante difracción de rayos X y adsorción de gases. A continuación, algunos COPs se someterán a reacciones de modificación postsintética y se caracterizarán mediante las mismas técnicas que los COPs de partida para confirmar las modificaciones introducidas y la conservación de su estructura ordenada. Por último, se ensayarán los materiales para aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas diseñadas. Específicamente, los objetivos más detallados de este trabajo de tesis doctoral serán los siguientes:

- Síntesis de nuevos polímeros orgánicos basados en monómeros que contengan azufre, con el propósito de mejorar sus propiedades catalíticas. Estos polímeros se desarrollarán mediante reacciones "click", como la S_N^2

o tiol-ino. Posteriormente, se llevará a cabo una exhaustiva caracterización de los materiales obtenidos, seguido de un estudio detallado de su desempeño en la reacción catalítica de esterificación de ácidos carboxílicos que servirá como prueba de concepto de la reactividad de este tipo de COPs con unidades sulfuradas en su estructura.

- Se investigará la preparación de familias de materiales basados en COPs con unidades de tiofeno, diseñados específicamente para llevar a cabo la reacción fotocatalítica de acoplamiento oxidativo de aminas, así como reacciones de fotooxidación catalítica de sulfuros aromáticos, los cuales muestran un gran potencial en la industria farmacéutica. Este COP será sintetizado mediante un proceso solvotermal, utilizando monómeros que contengan grupos triazina y tiofeno para dotar al material de centros activos.
- Se abordarán diferentes técnicas de modificación post-sintética de materiales COPs basados en enlaces de imina utilizados como punto de partida. En este contexto, se emplearán estrategias avanzadas para sintetizar nuevos COPs funcionalizados mediante reacciones de Diels-Alder. Las rutas sintéticas que se desarrollen en este trabajo servirán como plataforma para mejorar las propiedades existentes de los COPs, estableciendo ajustes específicos en función de la aplicación que se desee optimizar.

Capítulo 3. Desarrollo de
Polímeros orgánicos
covalentes (COPs)
conformados por
subunidades sulfuradas
catalíticamente activas

3.1 Introducción

En la búsqueda constante de soluciones eficientes que abordan desafíos en el ámbito de la catálisis para llevar a cabo transformaciones orgánicas, los catalizadores heterogéneos han emergido como una pieza clave en este campo de investigación. Los catalizadores heterogéneos desempeñan un papel fundamental en la catálisis moderna, permitiendo una amplia gama de transformaciones químicas decisivas en la industria y la síntesis de productos orgánicos. En particular, los Polímeros Orgánicos Covalentes o COPs (por las siglas en inglés de *Covalent Organic Polymers*)[1–3] han emergido como un campo de investigación de gran interés debido a su capacidad para actuar como catalizadores sólidos en transformaciones de sustratos orgánicos. Estos materiales exhiben propiedades excepcionales que los hacen especialmente prometedores en aplicaciones catalíticas (**Figura 3.1**) en la presente tesis doctoral centrándose en explorar en detalle el papel de los catalizadores heterogéneos basados en COPs al intervenir en una variedad de reacciones catalíticas orgánicas.

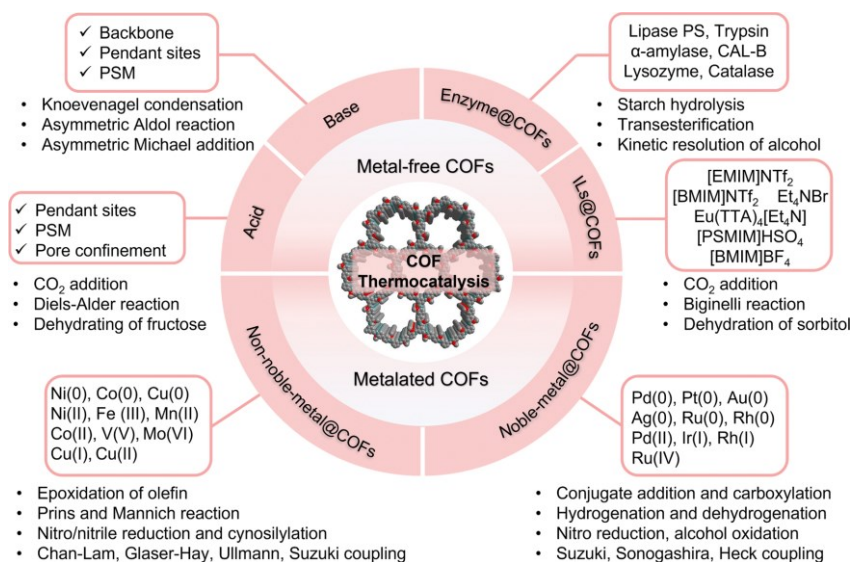


Figura 3.1 COPs libres de metal y su amplia versatilidad. Reproducido con permiso de la referencia [4]. Copyright (2023) Royal Society of Chemistry.

Los COPs[5–7] son polímeros orgánicos conjugados que pueden incorporar una gran variedad de constituyentes con propiedades intrínsecas, como centros activos estereoquímicos[8,9], electrónicos[10–13], magnéticos[14,15], redox[16–18], ópticos o catalíticos[19,20]. De este modo, se han preparado materiales avanzados con múltiples aplicaciones en la purificación y separación de gases[21], catálisis heterogénea, biomedicina[22] y otras aplicaciones nanotecnológicas. En particular, los compuestos coordinados con heteroátomos[23–25] que contienen elementos de los grupos principales, como B, Si, Ge, P, S o N, han atraído cada vez más atención en los últimos años. Por ejemplo, el COF-5 fue el primer material borónico mesoporoso formado mediante la reacción de condensación entre el hexa-hidroxi-trifenileno (HHTP) y el ácido 1,4-benceno-diborónico (BDDBA), presentando una estructura de nitrato de boro eclipsado[26].

Para comprender la relevancia de los COPs en la catálisis, es esencial destacar su estructura única, que consta de unidades conjugadas altamente deslocalizadas. Esta característica puede proporcionar a los COPs una alta conductividad electrónica, lo que los convierte en candidatos ideales para participar en reacciones redox. Un ejemplo notable de su importancia en reacciones de transformación orgánica es su capacidad para la activación de enlaces carbono-hidrógeno (C-H), un proceso fundamental en la funcionalización de moléculas orgánicas. Los COPs pueden servir como catalizadores en la funcionalización de sustratos orgánicos mediante la activación selectiva de enlaces C-H, lo que lleva a la formación de enlaces carbono-carbono (C-C) o carbono-heteroátomo (C-X) determinados. Peng et. al [27] estudiaron que la incorporación de grupos funcionales en la estructura de los COPs puede conferirles propiedades catalíticas específicas. Un ejemplo concreto es el caso del material TFP-DABA, el cual es un COP formado por enlaces de ketoenamina con grupos sulfónicos terminales en el interior del poro y, es utilizado como catalizador ácido en la obtención de 2,5-dimetilfurano (DMF) (**Figura 3.2**) a partir de fructosa, permitiendo la síntesis de productos altamente deseados, como aldehídos o cetonas.

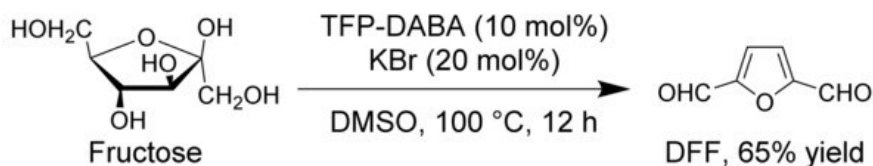


Figura 3.2 Obtención de HMF a partir de fructosa catalizada por TFP-DABA COF. Reproducido con permiso de la referencia [27]. Copyright (2015) Chemistry Europe.

Por otro lado, Zhang et. al [7] introdujeron grupos quirales como la L-prolina o L-imidazolinas en los COPs generando centros activos para llevar a cabo reacciones de catálisis asimétrica y, permitiendo la formación de productos quirales en reacciones orgánicas como la α -aminooxilación, la reacción aldólica asimétrica o la reacción Diels-Alder asimétrica (**Figura 3.3**) obteniéndose ciertos productos fundamentales para la síntesis de compuestos farmacéuticos y químicos de alto valor añadido.

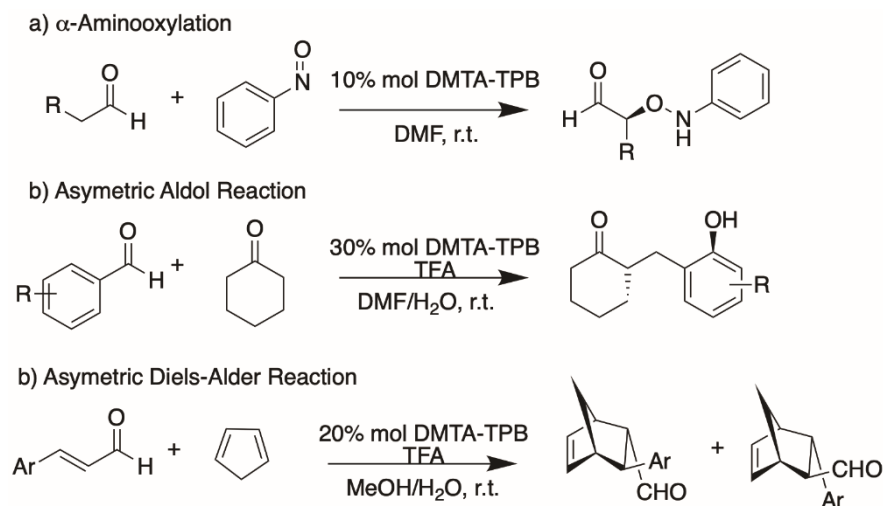


Figura 3.3 Reacciones quirales catalizadas por DMTA-TPB COF. Reproducido con permiso de la referencia [7]. Copyright (2017) American Chemical Society.

Los COPs que incorporan azufre estructural destacan principalmente debido a sus elevadas propiedades

electroquímicas, adsorbentes y catalíticas. De este modo, Pakulski et al[28] sintetizaron dos COPs que incluyen en su composición grupos tiol, denominados SH-COF-1 y SH-COF-2, mediante la condensación de 2,5-diaminobenceno-1,4-ditiol (DABDT) con dos aldehídos diferentes, los cuales presentan propiedades electroquímicas mejoradas que proporcionan características pseudocapacitivas como los sensores. El alto almacenamiento de energía y bajo coste del azufre impulsa diversas investigaciones en el desarrollo de novedosos cátodos en baterías litio-azufre[29]. La integración de estos materiales en las baterías ha mostrado una estabilidad y conductividad iónica mejoradas, con el objetivo de resolver el problema de la excesiva solubilidad del polisulfuro durante el ciclo de carga y descarga de las baterías.

La alta afinidad del azufre por varios contaminantes, como metales pesados y compuestos orgánicos, especialmente mercurio[30–32], hace que estos materiales sean ideales para la purificación de aguas contaminadas. La porosidad ajustable y la alta capacidad de adsorción de los COPs facilitan la eliminación eficiente de contaminantes, lo que los convierte en una opción atractiva para la descontaminación del agua. Para ello, Wang et al[33] desarrollaron dos COPs modificados con tiol, denominados COF-S-SH y COF-OH-SH, que fueron preparados mediante la reacción entre 2,5-diviniltereftalaldehído y 1,3,5-tris-(4-aminofenil)benceno, seguidos de una modificación post-sintética utilizando bis(2-mercaptoetil) sulfuro y ditiotreitól, respectivamente, demostrando una eliminación efectiva y selectiva de Hg (II) en el tratamiento de aguas, creando nuevas herramientas en la remediación ambiental.

Otra área de interés creciente es la aplicación catalítica de los COPs, especialmente después de la sulfonación. Esta modificación química descrita por Gong et al [34], confiere propiedades catalíticas ácidas mejoradas al material SO₃H-COP, lo que permite su uso en diversas reacciones como la síntesis de benzimidazoles, benzodiazepinas y en la aminación reductiva de compuestos carbonílicos proporcionando una alta actividad catalítica en una amplia variedad de sustratos, así como abriendo puertas en otras

reacciones orgánicas como la esterificación de ácidos carboxílicos[35] y la conversión de energía[36].

Por tanto, es fundamental comprender la importancia de los COPs en la catálisis. Estos polímeros conjugados presentan estructuras altamente deslocalizadas que facilitan la transferencia de electrones, permitiendo una eficiente participación en diversas reacciones catalíticas. Un ejemplo concreto que se centra en la esterificación de ácidos carboxílicos[37] es su capacidad para formar enlaces éster al aumentar la reactividad del grupo carbonilo, facilitando la adición nucleofílica del alcohol y generando productos de alto valor añadido. Estas reacciones pueden tener un impacto significativo en la industria química, al permitir la síntesis de productos farmacéuticos y agroquímicos de manera más eficiente y sostenible. Otros COPs que contienen tioéteres en su estructura pueden ser utilizados para la hidrogenación selectiva de grupos funcionales en moléculas orgánicas, permitiendo la transformación de compuestos no deseados en productos valiosos[38]. Por ello, estos materiales poseen propiedades únicas que los hacen altamente prometedores para aplicaciones catalíticas.

La presente tesis doctoral se centra en explorar a fondo este relevante campo de investigación y revelar la riqueza de posibilidades que ofrecen los catalizadores heterogéneos basados en COPs con unidades de sulfuro o tioéter en reacciones catalíticas para llevar a cabo transformaciones orgánicas[39]. Además, es crucial analizar detalladamente la incorporación de unidades de sulfuro o tioéter en la estructura de los COPs, ya que estas unidades introducen centros activos de coordinación que pueden interactuar con sustratos orgánicos y catalizar una variedad de reacciones, como la esterificación de ácidos carboxílicos y la tioesterificación de aminas.

3.2 Discusión de los resultados

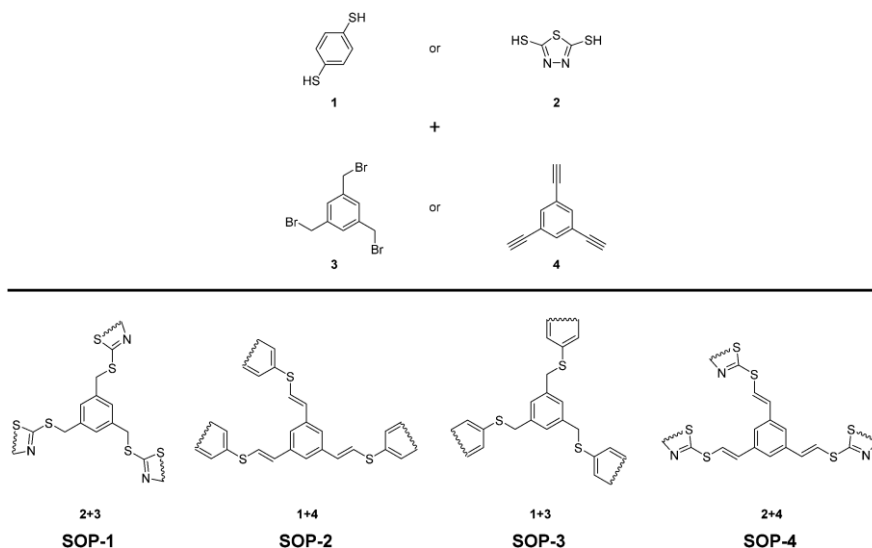
En este contexto, se ha buscado intensamente la preparación de nuevos polímeros orgánicos basados en azufre con propiedades mejoradas para aplicaciones catalíticas. Los compuestos organosulfurados[40–43] contienen al menos un enlace carbono-azufre-carbono y han demostrado tener potenciales aplicaciones en muchos campos, como en baterías, lubricantes, pigmentos, polímeros y catálisis[44]. Entre todos los métodos sintéticos para la obtención de compuestos sulfurados (o con enlaces tioéter) destaca la alquilación de tioles mediante la reacción de sustitución nucleofílica S_N^2 en presencia de bases, utilizando tiolatos como nucleófilos[45,46]. Alternativamente, los organosulfuros también se preparan mediante reacciones de acoplamiento tiol-eno o tiol-ino, por la adición de un tiol a un alqueno o alquino[47]. De hecho, Lowe[48] exploró como esta reacción puede adaptarse en la síntesis de hidrogeles que combinan polímeros entrelazados, los cuales suelen catalizarse mediante iniciadores térmicos, como el 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), o mediante fotoiniciadores, como el 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA). Siguiendo estos procedimientos, se han preparado algunos polímeros orgánicos de sulfuro o SOPs (por las siglas en inglés de *Sulfide Organic Polymers*)[49,50].

Recientemente, investigadores como Wang et al[51] identificaron como materiales basados en sulfuros poliméricos, utilizados como matriz para favorecer las propiedades catalíticas que ya poseen los metales de transición como el Molibdeno (Mo), cobalto (Co) o níquel (Ni). En esta investigación, se demostró una elevada actividad en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, como la conversión de isobutano a isobuteno, logrando conversiones superiores al 99 %, e incluso mejorando los resultados obtenidos por catalizadores comerciales tradicionales.

Por otro lado, los SOPs que no contienen metales han sido, en su mayoría, ampliamente olvidados en el campo de la catálisis heterogénea. Por tanto, en este estudio,

demostraremos que los SOPs sin metales tienen un potencial prometedor como catalizadores heterogéneos en reacciones de gran importancia industrial, como la esterificación de ácidos carboxílicos. Esta reacción conduce a la síntesis de productos de gran interés, como pesticidas, aromatizantes, fragancias y componentes del biodiésel[52–54], lo que la convierte en un proceso relevante en química orgánica[55,56]. En este contexto, los catalizadores sólidos ácidos, como las zeolitas, los MOFs o los COPs modificados con grupos sulfónicos, han ganado atención en los últimos años como alternativas más sostenibles en comparación con los ácidos minerales convencionales[35,57–66]. Del mismo modo, Babaei et al. [67] presentó la síntesis de un COP basado en triazina sulfonada (COP-SO₃H) diseñado como un catalizador sólido eficiente para la producción de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la deshidratación de fructosa y glucosa, abriendo un amplio abanico de posibilidades y aplicaciones para la nueva generación de materiales COPs con subunidades de sulfuro estructural, las cuales serán estudiadas y evaluadas en esta tesis doctoral.

Como parte fundamental de nuestra investigación, orientada a explorar el potencial de los SOPs como catalizadores heterogéneos, llevamos a cabo la síntesis de una serie de compuestos organosulfurados (ver **Esquema 3.1**). Estos compuestos, que hemos denominado SOP-1, SOP-2, SOP-3 y SOP-4, se obtuvieron mediante un proceso de síntesis altamente eficiente, el cual involucró la unión de ditioles aromáticos, tales como el 1,4-dimercaptobenceno y el bismutiol, con compuestos arílicos trisustituidos adecuados, como el 1,3,5-tris(bromometil)benceno o el 1,3,5-trietinilbenceno.



Esquema 3.1. Estructuras de los SOPs obtenidos

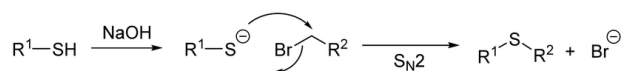
Las reacciones de acoplamiento se llevaron a cabo mediante la aplicación de dos enfoques distintos: en primer lugar, empleamos la síntesis a través de reacciones S_N^2 (SOP-1 y SOP-3); en segundo lugar, recurrimos a las reacciones de acoplamiento tiol-ino (SOP-2 y SOP-4). En ambos casos se trata de reacciones denominadas de tipo “click”; es decir, reacciones con rendimientos normalmente muy elevados, con un sólo producto de reacción y sin generar subproductos nocivos. Ambos procesos de síntesis nos permitieron obtener los compuestos organosulfurados con altos rendimientos y una pureza excepcional, lo que es esencial para garantizar su aplicabilidad, por ejemplo, como catalizadores en reacciones que implican transformaciones orgánicas.

Por tanto, el enfoque primordial de este estudio es demostrar que los compuestos que hemos sintetizado constituyen una novedosa familia de catalizadores heterogéneos con un potencial prometedor en gran variedad de aplicaciones. La elección de los SOPs para esta función se basa en sus distintas propiedades estructurales, que incluyen una alta accesibilidad superficial y la capacidad de ser funcionalizados de manera específica, lo que resulta fundamental para impulsar un amplio espectro de aplicaciones de gran interés industrial.

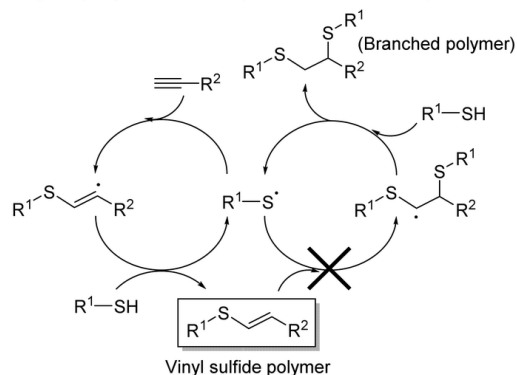
3.2.1 Síntesis y caracterización de materiales tipo SOP

En el transcurso de este estudio, llevamos a cabo la síntesis de dos materiales catalíticos, el SOP-1 y el SOP-3, mediante la reacción del 1,3,5-tris(bromometil)benceno como electrófilo y monómeros de bismutiol o 1,4-dimercaptobenceno con grupos tiol como nucleófilos. En ambos casos, la síntesis se llevó a cabo en condiciones de temperatura ambiente y utilizando metanol o acetonitrilo como disolventes, como se detalla en los Procedimientos sintéticos en el **Capítulo 6**. Para facilitar la desprotonación de los grupos tiol y promover la correspondiente formación de grupos tiolato, se incorporó NaOH como agente básico en el proceso, desencadenando la polimerización por acoplamiento S_N2 (**Esquema 3.2**). Mediante cromatografía en capa fina (TLC) pudimos comprobar que la reacción de acoplamiento se completó en un tiempo relativamente corto de tan sólo 2 horas, y los sólidos resultantes se separaron eficazmente mediante un proceso de filtración. Posteriormente, se sometieron a lavados sucesivos con agua y acetona, para eliminar posibles restos de NaOH y reactivos sin reaccionar, culminando en la obtención de sólidos de color blanco con rendimientos superiores al 90 %.

S_N2 polymerization (SOP-1 and SOP-3)



Thiol-yne polymerization (SOP-2 and SOP-4)



Esquema 3.2. Mecanismos de preparación de los SOPs

En cuanto a la síntesis de los materiales SOP-2 y SOP-4, se optó por utilizar como precursor el 1,3,5-trietinil benceno, con grupos alquino terminales, el cual se sometió a una reacción de acoplamiento con los dos mismos monómeros con grupos tiol usados en la síntesis anterior (bismutiol y 1,4-dimercaptobenceno) mediante una polimerización tipo acoplamiento tiol-ino. Esta reacción se llevó a cabo en tolueno como disolvente a una temperatura de 80 °C y se extendió por un período de 24 horas (ver Procedimientos sintéticos, **Capítulo 6**). Como resultado, se obtuvieron sólidos en forma de polvo de color amarillo y marrón para los materiales SOP-2 y SOP-4, respectivamente, con rendimientos notables del 91% y 80%. Estos rendimientos destacados subrayan la eficacia del proceso de síntesis y respaldan la idoneidad de estos materiales como candidatos prometedores en aplicaciones catalíticas y transformaciones orgánicas.

Estos métodos de síntesis se revelaron altamente eficaces, proporcionando los sólidos deseados con notables eficiencias, allanando así el camino para su posible aplicación como catalizadores heterogéneos en una variedad de reacciones químicas.

Los materiales sólidos resultantes, se sometieron a un proceso de caracterización con el propósito de confirmar su estructura y composición. La completa insolubilidad de los sólidos en una amplia gama de disolventes orgánicos convencionales, como alcanos, alcoholes, acetona, acetonitrilo, acetato de etilo, así como en disolventes halogenados, tolueno, y hasta en agua, ácidos y bases, imposibilitó el uso de técnicas de análisis basadas en la disolución del compuesto.

Esta insolubilidad en una variedad tan extensa de disolventes apuntaba claramente hacia la formación de un material polimérico con una extensa red de enlaces covalentes en su estructura. La ausencia de solubilidad en estos disolventes corrobora que los sólidos sintetizados son en efecto polímeros altamente reticulados, lo que es un rasgo esencial en la

búsqueda de materiales apropiados para actuar como catalizadores heterogéneos en reacciones químicas. La caracterización detallada de estos materiales sólidos es fundamental para comprender su potencial en aplicaciones catalíticas y para evaluar sus propiedades en futuras investigaciones.

El análisis elemental desempeñó un papel fundamental en este estudio, proporcionando una visión clara de la relación molar entre carbono y azufre (C:S) en los SOPs recién sintetizados. Los resultados, detallados en la **Tabla 3.1**, permitieron una comparación directa entre las proporciones C:S obtenidas experimentalmente y las esperadas para los correspondientes sólidos estequiométricos, lo que a su vez validó el ensamblaje exitoso de las unidades orgánicas en los cuatro compuestos obtenidos durante el proceso de polimerización.

Tabla 3.1. Análisis elemental de los SOPs 1-4 y una comparativa de la relación experimental y calculada.

<i>Relación</i>	<i>SOP-1</i>	<i>SOP-2</i>	<i>SOP-3</i>	<i>SOP-4</i>
<i>C (%)</i>	41,0	67,4	63,2	43,5
<i>S (%)</i>	37,6	25,7	27,6	38,2
<i>N (%)</i>	10,9	-	-	10,5
<i>H (%)</i>	2,6	3,9	4,4	2,1
<i>C:S exp.</i>	2,9	7,0	6,0	3,3
<i>C:S calc.</i>				
<i>Sulfuro de vinilo</i>	2,7	7,0	6,0	3,0
<i>C:S calc.</i>				
<i>Ramific.</i>	-	5,0	-	2,0

Un punto de gran relevancia se refiere a los datos de SOP-2 y SOP-4, cuyas relaciones C:S concuerdan con la formación de polímeros con sulfuros de vinilo, excluyendo la formación de polímeros ramificados a través de una adición secuencial de dos grupos tiol a cada grupo etinilo en un proceso de dos pasos, como se esquematiza en el **Esquema 3.2**. Esta exclusión se basa en que la formación de un polímero ramificado hubiera resultado en una relación molar C:S mucho más baja, como se detalla en la última columna de la **Tabla 3.1**. En consecuencia, los datos experimentales respaldan la formación de polímeros lineales y homogéneos a partir de los monómeros.

Adicionalmente, los difractogramas de rayos X revelaron que todos los compuestos SOP eran amorfos, lo cual era de esperar debido a la presencia de enlaces de sulfuro que rompen la planaridad de las unidades estructurales. Esta no-planaridad dificulta la formación de una red de apilamiento regular, un rasgo común en muchos polímeros de coordinación orgánica laminares.

En el ámbito de la espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), la **Figura 3.4** compara específicamente los espectros de la muestra SOP-2 con los de sus monómeros 1 y 4. En estos espectros, se pueden identificar bandas de tensión, ν , asociadas a los enlaces S-H y $\equiv\text{C-H/C}\equiv\text{C}$ de los monómeros, que se localizan a 2562 cm^{-1} y a $3282/2109\text{ cm}^{-1}$ para 1 y 4, respectivamente.

Por el contrario, en el espectro IR de SOP-2, no se observan las bandas características de los monómeros, pero sí emerge una nueva banda de absorción a 1686 cm^{-1} , que se atribuye al modo de tensión $\nu(\text{C}=\text{C})$ de los grupos de sulfuro de vinilo presentes en el polímero resultante. Estos cambios espectroscópicos aportan evidencia concluyente de que los grupos tiol del monómero 1 han reaccionado de manera efectiva y cuantitativa con los triples enlaces del monómero 4 durante el proceso de polimerización tiol-ino para dar lugar a las correspondientes especies sulfuro de vinilo, $-\text{S}-\text{C}=\text{C}-$.

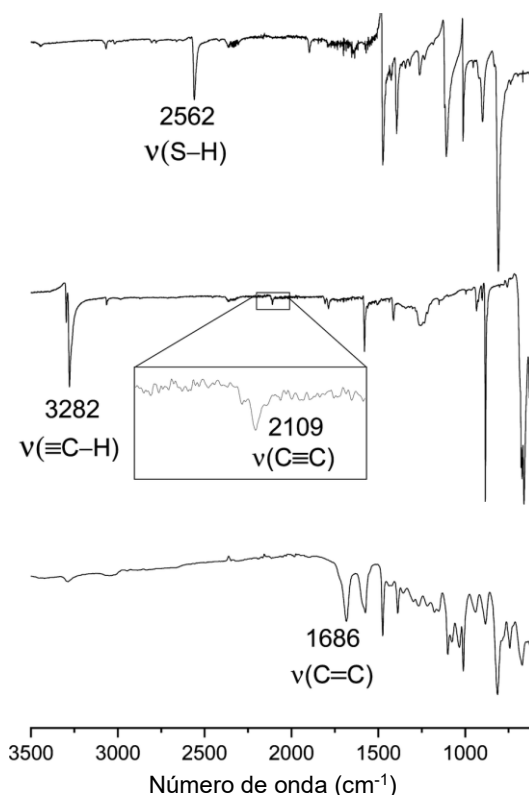


Figura 3.4 Espectro FT-IR (de abajo a arriba): SOP-2 y sus monómeros 1,3,5-trietinilbenceno (4) y 1,4-dimercaptobenceno (1).

Para reforzar aún más la formación de enlaces S-C, llevamos a cabo la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 con rotación de ángulo mágico en estado sólido (^{13}C CP-MAS NMR). Los espectros resultantes, presentados en la **Figura 3.5** y en el **Anexo I** proporcionan información clave sobre la estructura y composición química de estos materiales poliméricos. En todos los casos, los espectros correspondientes a los SOPs 1-4 revelan señales en el rango de 120-140 ppm. Estos desplazamientos químicos reflejan en su conjunto la presencia de los átomos de carbono sp^2 en la estructura, que forman parte de anillos aromáticos del polímero. Es importante destacar que en los espectros de los materiales SOP-2 y SOP-4, los desplazamientos químicos atribuidos a los grupos tioéter se superponen significativamente con las señales procedentes de las

subunidades aromáticas. Esta superposición resulta en la aparición de una banda ancha en el intervalo mencionado, lo que conduce a una configuración espectral más compleja en comparación con los espectros de los materiales SOP-1 y SOP-3, donde estos grupos de tioéter no están presentes.

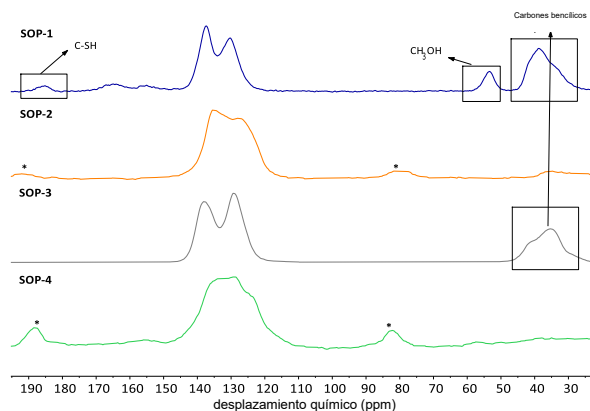


Figura 3.5 Espectros de RMN de ^{13}C en estado sólido de los materiales SOP. *Bandas de spin

Adicionalmente, es relevante observar la ausencia de desplazamientos químicos adicionales en el rango de 45-50 ppm en los espectros de SOP-2 y SOP-4, donde cabría esperar señales correspondientes a la adición secuencial de dos grupos tiol a cada grupo etilo. Esta falta de señales indica que la formación de polímeros ramificados no se produce de manera significativa, lo que concuerda con el análisis elemental previamente mencionado. No obstante, los espectros de SOP-1 y SOP-3 revelan señales adicionales alrededor de 38,8 ppm, las cuales se corresponden con los carbonos bencílicos presentes en la estructura. Por último, en el espectro de SOP-1 se detecta una señal residual a 185,2 ppm, indicativa de la presencia de una pequeña proporción de grupos $-\text{SH}$ libres asociados a defectos aislados en la estructura del polímero.

La estabilidad térmica de los SOPs se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TG) con flujo de aire, como se muestra en la **Figura 3.6**. En todos los casos, la degradación de las unidades orgánicas empieza en un rango de

temperaturas que oscila entre los 260 y 380 °C. No obstante, se observa que los polímeros derivados del bismutiol (SOP-1 y SOP-4) presentan una estabilidad térmica inferior en comparación con SOP-2 y SOP-3. Esta diferencia en la estabilidad térmica puede atribuirse a la mayor estabilidad intrínseca de las unidades bencílicas incluidas en la estructura, en comparación con la menor estabilidad característica de los heterociclos aromáticos que contienen nitrógeno y azufre.

La degradación térmica de los SOPs es un factor relevante por considerar en su aplicabilidad en diversas reacciones catalíticas y transformaciones orgánicas, ya que las temperaturas a las que ocurren estos procesos pueden afectar su rendimiento. La observación de que los polímeros derivados del bismutiol son menos termoestables sugiere que, en aplicaciones de alta temperatura, SOP-2 y SOP-3 podrían ser opciones preferibles debido a su mayor resistencia a la degradación térmica. Sin embargo, esta conclusión también subraya la importancia de seleccionar cuidadosamente el catalizador en función de las condiciones específicas de reacción, considerando factores como la estabilidad térmica y las propiedades intrínsecas de los grupos funcionales involucrados en la reacción.

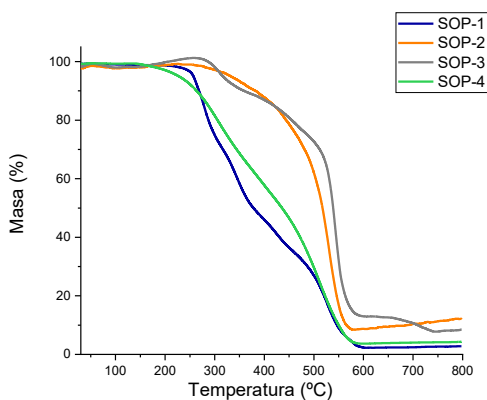


Figura 3.6 Análisis termogravimétrico de los materiales SOPs.

La porosidad de los materiales SOPs se analizó mediante la adsorción física de CO₂ a presiones de hasta 1 bar, como se muestra en la **Figura 3.7**. A partir de las isotermas obtenidas, se estimaron las áreas superficiales específicas

correspondientes, utilizando la ecuación de Dubinin–Astakhov[68]. Los valores medidos de capacidad de adsorción de CO₂ se procesaron obteniéndose los valores presentados en la **Tabla 3.2**. Estos datos revelan que los dos compuestos que contienen grupos tioéter se comportan como adsorbentes más eficientes para el CO₂ en comparación con los otros dos SOPs preparados a partir del 1,3,5-tris(bromometil)benceno.

Tabla 3.2 Áreas superficiales de los SOPs a partir de las isotermas de CO₂.

<i>Material</i>	<i>Área (m² g⁻¹)</i>
SOP-1	44
SOP-2	180
SOP-3	15
SOP-4	80

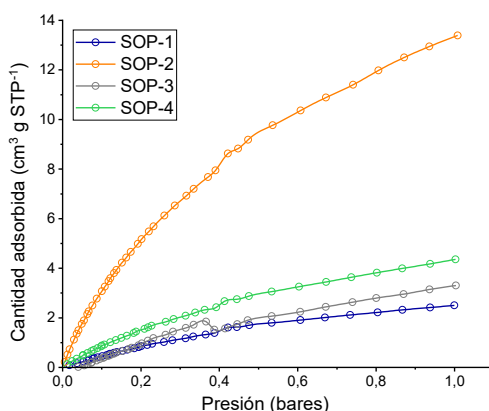


Figura 3.7 Isotermas de adsorción de CO₂ de los SOPs a 1 bar y 0°C

La mayor capacidad de adsorción de los compuestos que contienen tioéter, SOP-2 y SOP-4, se atribuye a la probable formación de redes rígidas y más ordenadas en su estructura. Esto, a su vez, sugiere la generación de cavidades internas microporosas más regulares con una mayor capacidad de adsorción de CO₂. Por otro lado, en el caso de los materiales SOP basados en enlaces no conjugados y flexibles, como SOP-1 y SOP-3, es probable que se obtengan polímeros orgánicos de sulfuro con una mayor desorganización interna y

un apilamiento más aleatorio de las láminas. Este último aspecto contribuye a una menor capacidad de adsorción de CO_2 en estos compuestos.

Un hallazgo interesante es que ninguno de los SOPs demostró la capacidad de adsorber una cantidad significativa de N_2 a baja temperatura (77 K) o de H_2O a temperatura ambiente. Esto sugiere que compuestos como SOP-2 podrían tener un gran potencial en la separación selectiva de mezclas de gases, incluyendo la separación de N_2/CO_2 o la captura de CO_2 de aire húmedo[69].

Esta capacidad de adsorción diferencial de CO_2 por los SOPs puede encontrar aplicaciones significativas en la captura y almacenamiento de dióxido de carbono, así como en la purificación de gases en procesos industriales. La estructura interna de los SOPs, junto con su capacidad de adsorción selectiva, los hace materiales prometedores en el campo de la química de adsorción y separación de gases.

En la **Figura 3.8** se presentan imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras SOPs 1-4. En todos los casos, se observan partículas esféricas uniformes y discretas con tamaños que rondan entre los 500 y los 700 nm. Sin embargo, se nota una tendencia a la agregación de estas partículas en el caso de SOP-3.

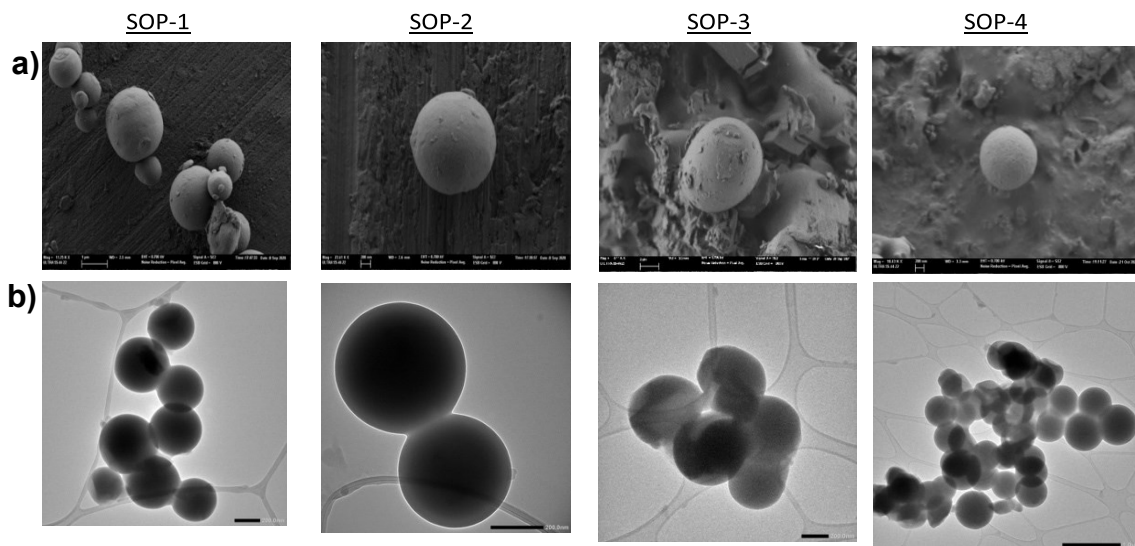


Figura 3.8 Imágenes SEM (a) y TEM (b) de los SOPs

3.2.2 Adsorción de metales en solución acuosa en SOPs

Una vez obtenidos los materiales SOP, se procedió a evaluar sus propiedades de adsorción de metales, con el objetivo de utilizarlos como adsorbentes para la descontaminación de aguas contaminadas con metales pesados, como plomo y níquel. Por tanto, este estudio se diseñó para explorar la capacidad de los SOPs para reducir las concentraciones de estos metales en soluciones acuosas.

Para evaluar las propiedades de adsorción de los materiales SOP, se prepararon soluciones acuosas de nitrato de plomo y nitrato de níquel con cuatro concentraciones diferentes (1000, 800, 600 y 400 ppm). A cada solución (25 mL) se le añadieron 10 mg de SOP-2 y se agitaron durante 4 horas, siendo posteriormente analizadas mediante ICP. Sin embargo, los resultados experimentales no mostraron una reducción significativa en las concentraciones de plomo o níquel con respecto a los niveles iniciales, lo que sugiere que los SOPs, en las condiciones evaluadas, no son eficaces como materiales adsorbentes para estos metales. Esto podría deberse a la ausencia de grupos tioles libres en la estructura

del SOP-2, los cuales se esperaba que coordinaran eficazmente con los metales, pero que no están presentes en la estructura de estos materiales. De este modo, se llevó a reorientar la investigación hacia otras aplicaciones potenciales de los SOPs, donde sus propiedades pudieran ser aprovechadas de manera más efectiva como es la catálisis heterogénea.

3.2.3 Esterificación de ácidos carboxílicos catalizada por SOPs

Inicialmente se planteó la hipótesis de sulfonar los grupos tiol libres a grupos sulfónicos, bajo la suposición de que la actividad catalítica requería la oxidación previa de estos grupos. Para evaluar las propiedades catalíticas ácidas del material SOP-1, se intentó oxidar el material utilizando peróxido de hidrógeno en un medio ácido. La hipótesis inicial era que la oxidación de los grupos tioles libres a grupos sulfónicos podría aumentar la acidez del material, mejorando así su actividad catalítica en reacciones donde los centros ácidos son esenciales. Sin embargo, los intentos de sulfonación de la minoritaria cantidad de tiol presente en nuestros materiales no resultaron exitosos.

- **Reacción de esterificación**

Por otra parte, para explorar el potencial de los Polímeros Orgánicos con grupos Sulfuro (SOPs) como catalizadores heterogéneos, primero se consideró la **esterificación del ácido levulínico** con etanol utilizando los materiales SOPs 1-4. El ácido levulínico es un compuesto de interés debido a que se trata de una molécula plataforma renovable, obtenida directamente de la biomasa, y que puede transformarse ulteriormente en ésteres levulínicos, o en gamma valerolactona y sus derivados (como ácido adípico o valérico), por lo que tienen diversas aplicaciones industriales, como aditivo en combustibles[70], disolventes o perfumes[71].

Maiti et al [35] explican que la esterificación de ácidos carboxílicos involucra la reacción de un ácido carboxílico con

un alcohol, típicamente metanol, para formar un éster utilizado como biodiesel y, agua. La reacción es catalizada por ácidos, y en su estudio, utilizan un catalizador sólido heterogéneo, el COP-2, que está funcionalizado con grupos SO_3H , los cuales actúan como ácidos tipo Brønsted, proporcionando la acidez necesaria para promover la reacción.

La elección de esta reacción como punto de partida es significativa, ya que permite evaluar la eficacia de los SOPs en una aplicación relevante y versátil. Además, proporciona información crucial sobre la actividad catalítica de los SOPs y su capacidad para promover reacciones de interés en la síntesis de compuestos químicos a partir de recursos renovables. Este estudio inicial sienta las bases para comprender mejor el potencial de los SOPs como catalizadores heterogéneos en una variedad de transformaciones químicas respetuosas con el medio ambiente.

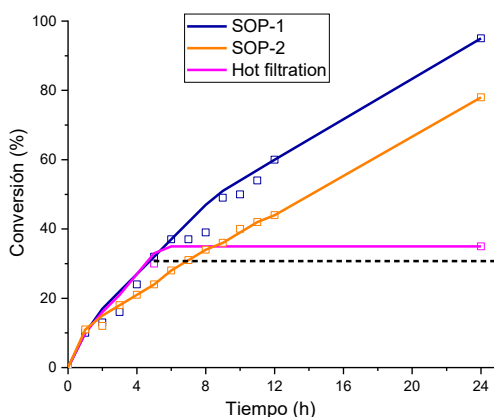
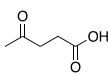
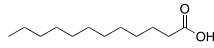
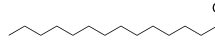
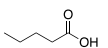
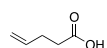
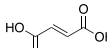


Figura 3.9 Curva cinética de conversión del ácido levulínico a levulinato de etilo catalizado por los materiales SOP-1 y SOP-2.

Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 3.3**, observándose que todos los SOPs catalizan la reacción de esterificación, produciendo éster levulínico como único producto con buenos rendimientos. Los catalizadores que

mostraron un mejor rendimiento fueron SOP-1 y SOP-3, es decir, los dos SOPs obtenidos a partir del ligando 1,3,5-tris(bromometil) benceno, que lograron una conversión del ácido levulínico superior al 93% después de 24 horas de reacción (**Figura 3.9**). Esto es así a pesar de que los compuestos SOP-1 y 3 poseen una superficie específica (44 y $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) considerablemente menor que la de los compuestos 2 y 4 (180 y $80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por tanto, estos resultados ponen claramente de manifiesto el mejor desempeño catalítico de los grupos sulfuro de bencilo con respecto a los sulfuros de vinilo para la reacción de esterificación. Este punto se discutirá en más detalle más adelante.

Tabla 3.3. Resultados catalíticos de la reacción de esterificación con los materiales SOP1-4 como catalizadores^a

CATALIZADOR	SUSTRATO	CONVERSIÓN (MOL%)	TOF (h ⁻¹)
BLANCO		0	-
SOP-1	 ácido levulínico	95	0.74
SOP-2		78	0.73
SOP-3		93	-
SOP-4		40	-
SOP-1	 98% ácido laurico  99% ácido mirístico  98% ácido valérico  98% ácido 4-pentenoico  44% ácido fumárico  20% ácido benzoico  20% ácido cinámico		

^aCondiciones de reacción: ácido carboxílico (1 mmol), etanol (0,9 mL, 15 eq.), 6 mol % catalizador basado en S, agitación a 78 °C.

Este conjunto de resultados es altamente alentador, ya que demuestra que los SOPs son catalizadores efectivos para la

reacción de esterificación del ácido levulínico con etanol. La formación del éster levulínico como único producto con buenos rendimientos indica la selectividad de la reacción. Además, la alta conversión de ácido levulínico con los materiales SOP-1 y SOP-3 destaca su eficacia como catalizadores en esta transformación química de elevado interés.

En una fase posterior del estudio, se llevó a cabo una evaluación más detallada del alcance de la reacción, centrándose en la esterificación de diversos ácidos carboxílicos con etanol y empleando SOP-1 como catalizador. Los ácidos grasos de cadena larga, como el láurico y el mirístico, mostraron una esterificación cuantitativa en menos de 24 horas. En el mismo tiempo de reacción se lograron excelentes rendimientos de éster para otros carboxilatos alquílicos, como los ácidos valérico y 4-pentenoico. Sin embargo, se observó que la velocidad de reacción fue considerablemente menor para sustratos que contenían anillos fenílicos, como los ácidos benzoico y cinámico, así como para ácidos dicarboxílicos como el ácido fumárico. Este fenómeno se atribuye probablemente al impedimento estérico introducido por el anillo aromático, lo que podría dificultar el acceso a los centros catalíticos del SOP. Cabe destacar que, en el caso de los ácidos dicarboxílicos, como el ácido fumárico, la reacción puede ocurrir en ambos grupos carboxílicos, por lo que el exceso de equivalentes de alcohol utilizados en la reacción y la relación molar entre el azufre y los grupos carboxílico del sustrato disminuyen a la mitad. Por tanto, el tiempo necesario para alcanzar conversión completa aumenta, lo que se traduce en un menor rendimiento hacia el diéster etílico (44 %) tras 24 h de reacción. En su conjunto, los resultados presentados en la Tabla 3.2 indican que la eficacia del SOP-1 como catalizador se ve influenciada por la naturaleza específica de los sustratos que intervienen en la reacción, subrayando la importancia de consideraciones estéricas en el diseño de catalizadores SOP destinados a reacciones de esterificación.

Aunque todos los catalizadores y sustratos en estudio mostraron comportamientos comparables, nos centramos en

el SOP-1 para estudiar la capacidad de reutilización de los SOPs que se muestra en la **Figura 3.10**, en la esterificación del ácido láurico. Durante los tres primeros ciclos catalíticos, la actividad se mantuvo prácticamente inalterada. Sin embargo, en el cuarto ciclo se observó una ligera disminución en la actividad, donde la conversión a las 5 horas de reacción bajó del 30 % al 14 %. Es relevante señalar que, a pesar de esta reducción, aún se logró la conversión completa del ácido láurico en el cuarto ciclo de reacción al extender la reacción a 32 horas. Este ligero descenso de la actividad catalítica se atribuye al bloqueo parcial de los centros activos debido a la acumulación de reactivos y productos adsorbidos. La eliminación incompleta de estos residuos durante el proceso de lavado entre ciclos de reacción consecutivos podría afectar la eficiencia catalítica y gracias a este hallazgo destaca la importancia de desarrollar protocolos de lavado más efectivos para preservar la actividad catalítica durante ciclos de reutilización prolongados, un aspecto crítico en la implementación práctica de los SOPs como catalizadores sostenibles. Debe tenerse en cuenta que en el caso de utilizar un SOP como catalizador, no es posible calcinar el catalizador tras cada ciclo catalítico para eliminar productos y reactivos adsorbidos (como es práctica común en el caso de catalizadores inorgánicos, como óxidos metálicos o zeolitas), debido a la naturaleza orgánica del material.

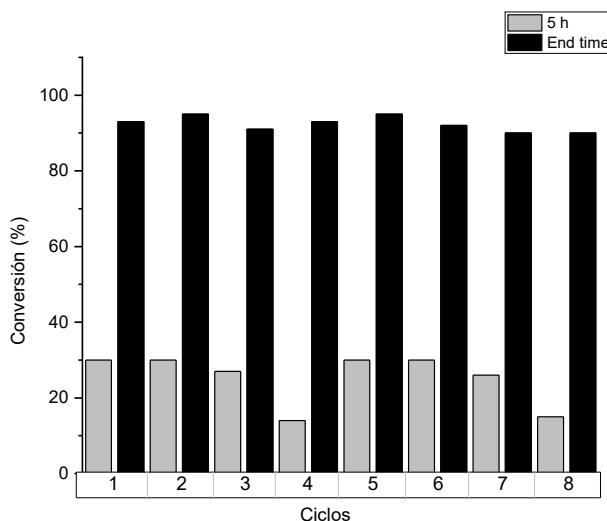


Figura 3.10 Reuso del material SOP-1 en la esterificación del ácido láurico con etanol.

Con el objetivo de preservar el rendimiento del catalizador sin recurrir a la calcinación, se llevó a cabo un exhaustivo tratamiento post-catalítico de lavado. Después del cuarto ciclo catalítico, el catalizador se filtró, se lavó con una disolución de HCl al 10% en etanol y se secó a 100 °C bajo vacío antes de usarlo en el siguiente ciclo de reacción. Esta etapa final de lavado desempeñó un papel crucial, ya que se consiguió restaurar la reactividad inicial de los materiales tipo SOP al eliminar los compuestos orgánicos adsorbidos de forma más eficaz, como se muestra en la **Figura 3.10**.

Para completar el estudio catalítico de los SOPs, se realizó una prueba de lixiviado mediante filtración en caliente de la mezcla de reacción a conversión parcial. Como se observa en la **Figura 3.9**, al eliminar el catalizador del medio de reacción, no se observó una ulterior formación de productos en el filtrado, lo que demuestra que no tiene lugar la pérdida de centros activos desde el sólido hacia el disolvente. Además, un análisis elemental del filtrado demostró la ausencia de azufre, lo que confirmó la heterogeneidad del sistema catalítico. En consecuencia, las pruebas de lixiviado

proporcionaron evidencia de la estabilidad de los materiales tipo SOP en las condiciones de reacción utilizadas.

Tabla 3.4 Estudio comparativo en la reacción de esterificación de ácidos carboxílicos.

Núm	Catalizador	Alcohol :Ácido	Tiempo (h)	Concentración (% en peso)	T (°C)	Conversión (%)
1	Amberlyst-15[72]	9:1	0,25	20	110	87
2	SBA-15 SO ₃ H[73]	8:1	0,5	5	120	26
3	MCM-41-SO ₃ H[73]	8:1	0,5	5	120	12
4	Blanco	15:1	24	-	78	9
5	Dimetilsulfuro	15:1	24	4	78	8
6	Fenilsulfuro	15:1	24	4	78	9
7	SOP-1	15:1	24	4	78	92
8	SOP-2	15:1	24	4	78	57

Para completar el análisis del potencial de los SOPs como catalizadores para reacciones de esterificación, se comparó la eficacia de estos materiales con otros catalizadores homogéneos y sólidos heterogéneos. Esta comparación se resume en la **Tabla 3.4**. Melfi et al. [72] emplearon el catalizador Amberlyst-15 en la esterificación de ácidos carboxílicos bajo condiciones severas (110°C, proporción molar de 9:1 alcohol:ácido, y un tiempo de reacción de solo 0,25 horas), alcanzando una conversión del 87%. Esto implica que una temperatura y proporción molar elevada son de gran importancia para maximizar la actividad del catalizador y lograr una conversión > 80 % en un tiempo reducido. Por otro lado, Wang et al. [73] investigaron catalizadores basados en sílice mesoporosa funcionalizada con grupos SO₃H, específicamente SBA-15 SO₃H y MCM-41-SO₃H logrando una conversión del 72 y 12 %, respectivamente. Sin embargo, en nuestro estudio, los catalizadores SOP-1 y SOP-2 testados bajo condiciones más suaves alcanzando valores de conversión del 92 y 57 %, respectivamente. Aunque estos catalizadores operan a una temperatura significativamente más baja y requieren un tiempo de reacción más prolongado, su rendimiento es notable.

- **Reacción de esterificación competitiva**

Adicionalmente, se investigó la selectividad del catalizador SOP-1 en la reacción de esterificación del ácido levulínico mediante experimentos de esterificación competitiva que involucraron dos alcoholes estructuralmente diferentes (ver **Figura 3.11**): heptanol, un alcohol lineal, e isopropanol, un alcohol ramificado. Este diseño experimental permitió evaluar la selectividad del catalizador para establecer una clara reactividad entre diferentes tipos de alcoholes, favoreciendo la formación de ésteres específicos. Los resultados mostrados en la **Tabla 3.5** indican una preferencia significativa hacia la formación del éster derivado del alcohol lineal, lo que sugiere que el SOP-1 presenta una selectividad intrínseca hacia sustratos lineales, factor clave en su aplicación en procesos de síntesis donde la estructura del producto final sea crucial.

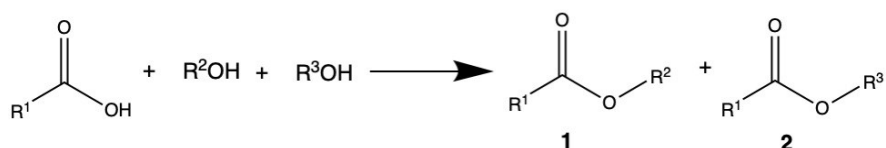
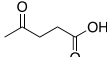


Figura 3.11 Reacción de esterificación de ácidos carboxílicos competitiva.

De hecho, los resultados obtenidos en la reacción catalizada por SOP-1 mostró una gran eficiencia y selectividad del catalizador con una conversión del 84 % en 24 horas bajo las condiciones experimentales establecidas. La selectividad hacia el éster derivado del heptanol alcanzó un 88 %, lo que evidencia una clara preferencia del catalizador por los alcoholes lineales en comparación con los ramificados, como el isopropanol. Este comportamiento sugiere que la estructura del catalizador SOP-1 ha sido optimizada para interactuar de manera más favorable con sustratos lineales, promoviendo su conversión preferencial.

Tabla 3.5. Resultados catalíticos de la reacción de esterificación competitiva con el material SOP-1 como catalizador^a

CATALIZADOR	SUSTRATO	ALCOHOL 1	ALCOHOL 2	CONV. (MOL%)	SELECT. 1 (%)
BLANCO				0	0
SOP-1	ácido levulínico			84	88

^aCondiciones de reacción: ácido carboxílico (1 mmol), alcohol 1 (0,45 mL, 7,5 eq.), alcohol 2 (0,45 mL, 7,5 eq.) 6 mol % catalizador basado en S, agitación a 120 °C.

3.2.4 Tioesterificación de ácidos carboxílicos catalizada por SOPs

Impulsados por los prometedores resultados obtenidos con los catalizadores SOPs en la reacción de esterificación de ácidos carboxílicos, nuestra atención se centró en explorar su potencial en la tioesterificación, una reacción menos común, pero de gran relevancia en la química orgánica. La tioesterificación, tal y como se observa en la **Figura 3.12** implica la formación de tioésteres, compuestos en los que un grupo tio (R-S-) reemplaza al grupo alcoxi (R-O-) en un éster convencional. Los tioésteres son fundamentales en la biología, particularmente en la activación de ácidos grasos y en la síntesis de coenzimas, además de ser intermediarios clave en la síntesis de productos farmacéuticos y materiales avanzados.

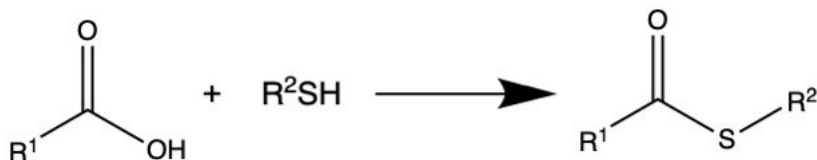


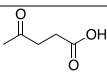
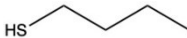
Figura 3.12 Reacción de tioesterificación de ácidos carboxílicos.

De este modo, Shi et al. [74] presentan una metodología innovadora para la tioesterificación de ácidos carboxílicos con tioles alifáticos primarios a temperatura ambiente. Este estudio demuestra que el uso de reactivos básicos como el fosfato de potasio (K₂PO₄) facilita la desprotonación del tiol, generando un anión tiolato altamente nucleofílico, promoviendo la

formación del tioéster sin necesidad de temperaturas elevadas o catalizadores metálicos.

Por este motivo, y considerando la eficiencia demostrada por la metodología de Shi et al. en la tioesterificación de ácidos carboxílicos a temperatura ambiente, se decidió aplicar y estudiar los catalizadores SOPs en esta reacción. La **Tabla 3.6** detalla los resultados obtenidos en la reacción de tioesterificación utilizando el catalizador SOP-1, donde se empleó ácido levulínico como sustrato carboxílico y butanotiol como tiol nucleófilo. El resultado de esta reacción fue una conversión notablemente alta del 91% en términos de molaridad, lo que indica una gran eficiencia del catalizador SOP-1 en la promoción de la formación del enlace tioéster bajo las condiciones especificadas. Además de la reacción catalizada, también se llevó a cabo un experimento en ausencia de catalizador (blanco) para evaluar la conversión sin la intervención del material SOP-1, resultando una conversión del 0 %, lo que confirma aún más la importancia y la efectividad del material SOP-1 en la reacción de tioesterificación.

Tabla 3.6. Resultados catalíticos de la reacción de tioesterificación con el material SOP1 como catalizador^a

CATALIZADOR	SUSTRATO	TIOL	CONVERSIÓN (MOL%)
BLANCO			0
SOP-1	ácido levulínico		91

^aCondiciones de reacción: ácido carboxílico (1 mmol), butanotiol (0,9 mL, 15 eq.), 6 mol % catalizador basado en S, agitación a 98 °C.

Además, esta investigación evaluó la cinética de reacción detallada en la **Figura A1.8** del **Anexo I**, la cual muestra que la conversión aumenta rápidamente en las primeras horas alcanzando una meseta tras 8 horas, lo que sugiere una elevada reactividad inicial, sin embargo, la velocidad disminuye a medida que la reacción progresa, ya que el

reactivo limitante (ácido levulínico en este caso) se ha consumido casi en su totalidad.

3.2.5 Mecanismo de reacción: reacción de esterificación catalizada por SOPs

Los sulfuros de metales de transición son conocidos por sus propiedades catalíticas desde hace más de un siglo[75]. Además de los sulfuros metálicos, existen diversos compuestos de azufre orgánicos que pueden desempeñar roles catalíticos, ya sea como ligandos o promotores en reacciones químicas. Algunos ejemplos incluyen sulfoxidos, sulfonamidas, N-sulfonilureas, tioureas, sulfoximas[76], entre otros. La capacidad de los sulfuros de metales de transición y algunos compuestos de azufre orgánicos para actuar como catalizadores es un campo bien estudiado desde hace años[77].

En particular, el uso de sulfuros como catalizadores sin la necesidad de metales de transición también se ha documentado. Los organosulfuros se han utilizado como catalizadores en diversas reacciones orgánicas [78], aprovechando su capacidad para actuar como nucleófilos, donantes de hidrógeno y aceptores de electrones. Algunos ejemplos de reacciones en las que se han aplicado compuestos organosulfurados incluyen la reacción de Michael asimétrica con tioureas (**Figura 3.13**)[79–81], la oxidación de sulfuros a sulfoxidos mediante sulfoxidos, reacciones de cicloadición 1,3-dipolar como la de Huisgen, sustitución nucleofílica en la reacción de sustitución de Williamson, y reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno en hidrogenación asimétrica. Cada una de estas reacciones se basa en mecanismos específicos y depende de la naturaleza del organosulfuro y del sustrato involucrado. La versatilidad de los organosulfuros en la catálisis orgánica ha permitido su aplicación en una amplia variedad de transformaciones químicas.

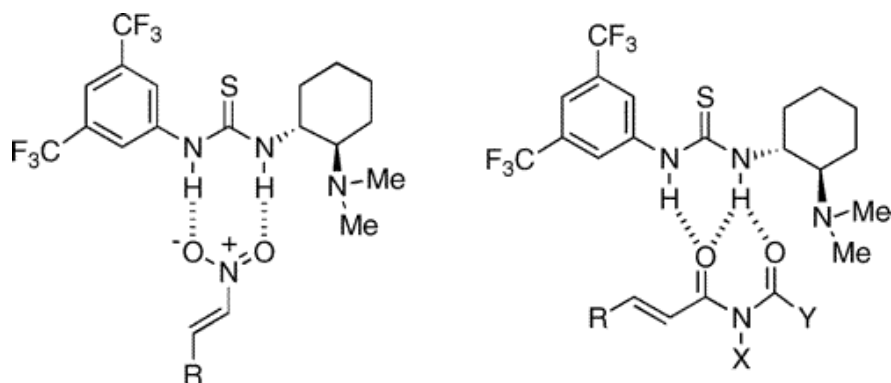


Figura 3.13 Interacción de puentes de hidrogeno con tiourea. Reproducido con permiso de la referencia 78. Copyright (2006) American Chemical Society.

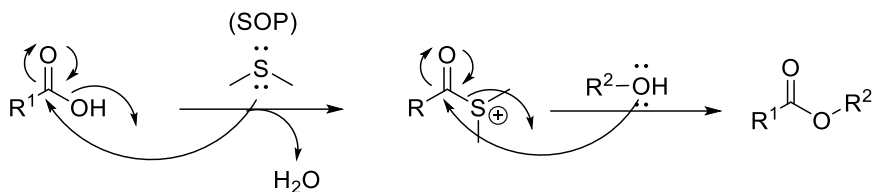
Para comprender el origen de la actividad catalítica de los SOPs y su posible mecanismo de reacción, es importante mencionar que se realizó un análisis bibliográfico exhaustivo de los mecanismos catalíticos de reacción de calcogenuros descritos hasta la fecha, aunque, como ya comentamos anteriormente, nunca antes se había descrito su uso en reacciones de esterificación.

En primer lugar, se contempló la posibilidad de que la actividad catalítica observada para la reacción de esterificación fuera un caso aislado de los SOPs o si podía generalizarse a otros compuestos de sulfuro. Para investigar este punto, se llevó a cabo la esterificación del ácido láurico en presencia de dimetilsulfuro y difenilsulfuro como catalizadores bajo las mismas condiciones que se usaron para los SOPs. Aunque los rendimientos de la formación de laurato de etilo fueron bajos, alrededor del 17 % y 20 % después de 24 horas de reacción para Me_2S y Ph_2S respectivamente, estos valores eran significativamente superiores a los obtenidos en un experimento control sin catalizador, que dio como resultado una conversión del 9%. Este hallazgo, que reveló la actividad catalítica del dimetilsulfuro y el difenilsulfuro, apunta claramente a que los resultados catalíticos obtenidos en nuestro estudio son generalizables y pueden extenderse a toda la familia de compuestos que contienen grupos sulfuro. Además, si somos capaces de entender en detalle el

mecanismo que opera tras la actividad catalítica de los sulfuros en la reacción de esterificación, seremos capaces de explorar y diseñar nuevos compuestos tipo sulfuro para aplicaciones catalíticas en una variedad de reacciones químicas que no se han explorado hasta el momento. Este descubrimiento contribuye al creciente interés en la química de compuestos de azufre y su papel en catálisis, lo que podría tener implicaciones significativas en la síntesis y optimización de catalizadores en el futuro.

Cuando se plantearon los mecanismos de reacción posibles, se consideró en primer lugar el hecho reconocido de que los compuestos con centros ácidos tipo Brønsted son capaces de catalizar de forma eficiente la reacción de esterificación. En el caso concreto de los SOPs, estos centros podrían hallarse asociados a defectos puntuales debidos a grupos $-SH$ no coordinados. De hecho, la existencia de una pequeña cantidad de este tipo de defectos se aprecia claramente en el espectro de RMN del material SOP-1 (desplazamiento químico a 185.2 ppm en el espectro de la **Figura 3.5**). Sin embargo, pudimos comprobar mediante valoración ácido-base (ver **Anexo I**) que los SOPs no poseen centros ácidos Brønsted en cantidad significativa, por lo que en principio la contribución de este tipo de centros a la actividad catalítica observada es despreciable.

A continuación, tomamos en consideración un posible mecanismo de catálisis nucleófila, en el que los grupos sulfuro de los SOPs activarían el ácido carboxílico mediante la adición y eliminación de agua para formar un intermedio tio-carboxilato catiónico, como se muestra en el Esquema 3.3. Este mecanismo sería análogo al propuesto con otras bases de Lewis, como el DMAP (4-(dimetilamino)piridina) en los mecanismos de esterificación de Steglich o de Yamaguchi[82]. Sin embargo, todos nuestros estudios mediante cálculos computacionales a nivel *ab initio* (Gaussian), semiempírico (método PM7 en MOPAC2016) y de mecánica molecular (MM2 en Chem3D) descartaron este mecanismo, ya que evidenciaron que los átomos de azufre no tenían ninguna tendencia a atacar al átomo de carbono del ácido carboxílico.



Esquema 3.3 Posible mecanismo nucleófilo planteado para los SOPs.

Una vez descartados los mecanismos ácido y nucleófilo, el mecanismo que proponemos para explicar la actividad catalítica de los SOPs (y de otros compuestos sulfuro en general) sería un mecanismo electrofílico basado en interacciones hipervalentes entre los átomos de azufre del catalizador y los átomos de oxígeno del ácido carboxílico.

La catálisis hipervalente, en términos generales, puede presentarse en diversas reacciones químicas, donde un catión hipervalente actúa como un ácido de Lewis y facilita la activación de enlaces π . Algunos de los ejemplos más conocidos de catálisis hipervalente se basan en compuestos con centros de iodo[83], silicio[84], fósforo[85], así como en calcógenos: azufre, selenio y telurio. En el contexto de calcógenos como azufre y selenio, se han explorado mecanismos catalíticos que involucran interacciones π entre el catión hipervalente y sustratos ricos en enlaces π , como alquenos o alquinos. En estos sistemas, se ha observado que estos átomos pueden desempeñar un papel fundamental en la activación de enlaces π en sustratos orgánicos. Los átomos de calcógeno pueden interactuar con los sistemas π de los sustratos, formando enlaces π adicionales mediante la transferencia de electrones, donde los cationes hipervalentes actúan como ácidos de Lewis fuertes debido a su capacidad para aceptar pares de electrones[86,87]. Sin embargo, cabe destacar que la posibilidad de utilizar la catálisis con centros hipervalentes para llevar a cabo reacciones de esterificación no se había abordado nunca hasta la fecha (ni con calcógenos ni con otros centros hipervalentes), por lo que representa un aspecto muy novedoso de la presente tesis doctoral.

En el contexto particular de la esterificación del ácido levulínico con etanol, los SOPs podrían interaccionar con el grupo carboxílico del ácido levulínico mediante interacciones ¹hipervalentes S···O con el átomo de azufre del SOP, como se muestra en la **Figura 3.14**. En este tipo de interacciones, los orbitales antienlazantes localizados sobre los átomos de azufre del SOP (σ_{S^*}) son capaces de aceptar densidad electrónica del orbital HOMO del ácido carboxílico, mediante una interacción de tipo $\pi_O \rightarrow \sigma_{S^*}$ o más probablemente, $n_O \rightarrow \sigma_{S^*}$, dependiendo de las energías relativas de los orbitales moleculares $\pi_{C=O}$ y del orbital no enlazante del O (n_O) en la molécula de ácido¹ [88]. Gracias a esta capacidad de aceptar densidad electrónica de substratos nucleófilos, los SOPs se comportarían como centros ácidos de Lewis en el sentido amplio del término. Esta interacción entre el azufre y el oxígeno aumentaría el carácter electrófilo del átomo de carbono carboxílico y favorecería la activación del ácido y, por ende, la formación del éster, promoviendo así la reacción de esterificación.

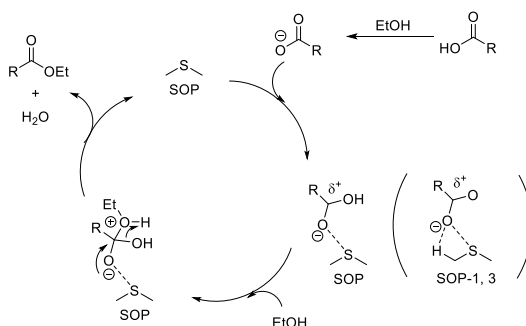


Figura 3.14 Mecanismo de interacción hipervalente S-O propuesto

¹ En un enlace p polarizado (como el C=O) el orbital HOMO suele localizarse más sobre el átomo más electronegativo (el O), mientras que el LUMO se localiza más sobre el más electropositivo (el C). Por tanto, los ataques electrófilos a un ácido carboxílico se producirán sobre el átomo de oxígeno, mientras que los ataques nucleófilos se centrarán sobre el átomo de carbono. Esto suele ser también el caso de otros compuestos carbonílicos, como aldehídos, cetonas y ésteres, aunque el orden de energías de los orbitales moleculares p y no pueden invertirse en el caso de amidas.

Por último, cabe destacar que la presencia de átomos de hidrógeno alfa en los compuestos SOP-1 y SOP-3 puede desempeñar un papel importante en la estabilización de los enlaces hipervalentes formados, a través de interacciones secundarias de tipo enlace de hidrógeno $C-O\cdots H$ de forma cooperativa con las interacciones hipervalentes $S\cdots O$. [89] Este hecho estructural diferencial entre los compuestos SOP-1/SOP-3 por una parte, y SOP-2/SOP-4 por otra, podría explicar la diferente actividad catalítica observada; es decir, la mayor tendencia de los centros sulfuro de bencilo a formar aductos hipervalentes con respecto a los sulfuros de vinilo. Por tanto, se trata de una consideración importante a tener en cuenta para el diseño molecular de futuros catalizadores más eficientes basados en interacciones hipervalentes con calcogenuros.

3.3 Conclusiones

La síntesis exitosa de cuatro nuevos materiales tipo SOPs ha demostrado no solo la viabilidad de estos materiales sino también su destacada actividad catalítica como catalizadores heterogéneos. La elevada reactividad, selectividad y capacidad de reutilización exhibidas por estos SOPs en reacciones de esterificación refuerzan su potencial para contribuir de manera significativa a la catálisis verde y sostenible. Los SOPs, al emplear un mecanismo electrofílico basado en interacciones S-O hipervalentes, emulan rutas catalíticas observadas en proteínas [90], lo que amplía su versatilidad en diversas aplicaciones.

Las técnicas de caracterización empleadas, entre ellas el análisis elemental, la resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C NMR) y la espectroscopia infrarroja (IR), han desempeñado gran importancia para confirmar la correcta incorporación y ensamblaje de las unidades orgánicas de sulfuro en la síntesis, consolidando así una estructura coordinada de manera integral en la familia de SOPs. Al examinar las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), se ha revelado una morfología caracterizada por partículas esféricas

uniformes y discretas, aunque sin manifestar cristalinidad evidente. Paralelamente, los experimentos de adsorción de CO₂ han destacado la presencia de una superficie específica apreciable y accesible. Estos datos de caracterización han proporcionado una visión completa y detallada de las propiedades estructurales y superficiales de los SOPs, constituyendo un paso fundamental para comprender su aplicabilidad como catalizadores heterogéneos.

Se evaluó la capacidad de adsorción de metales pesados de los SOPs, específicamente para plomo y níquel. Sin embargo, los experimentos no mostraron una reducción significativa en las concentraciones iniciales de estos metales en disoluciones, lo que sugiere que la estructura de los SOPs, bajo las condiciones estudiadas, no favorece la adsorción efectiva de estos contaminantes. Este resultado llevó a reorientar el enfoque hacia aplicaciones donde las propiedades catalíticas de los SOPs sean más aprovechables. Se exploró la selectividad de los SOPs en la esterificación competitiva del ácido levulínico con dos alcoholes, uno lineal (heptanol) y otro ramificado (isopropanol). Los resultados demostraron una preferencia notable del SOP-1 por la formación de ésteres lineales, alcanzando un 88% de selectividad, lo que resalta la capacidad del catalizador para discriminar entre sustratos con diferentes topologías y sugiere su aplicabilidad en síntesis dirigidas. Por último, se investigó la capacidad catalítica de los SOPs en la reacción de tioesterificación, mostrando una alta conversión y confirmando la eficacia de estos materiales en la formación de tioésteres bajo condiciones suaves. Estos resultados subrayan la versatilidad de los SOPs no solo en catálisis ácida, sino también en procesos más específicos que requieren una elevada selectividad y eficiencia.

La utilización de estos SOPs como catalizadores heterogéneos no solo destaca su eficacia en reacciones específicas, como las de esterificación o tioesterificación, sino que también refuerza su papel positivo en la mitigación del impacto ambiental. La capacidad de reutilización de estos catalizadores contribuye a reducir los residuos generados en

procesos químicos, alineándose con los principios de la química verde.

3.4 Referencias

1. Bhunia, A.; Vasylyeva, V.; Janiak, C. From a Supramolecular Tetranitrile to a Porous Covalent Triazine-Based Framework with High Gas Uptake Capacities. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3961–3963.
2. Ren, S.; Bojdys, M.J.; Dawson, R.; Laybourn, A.; Khimyak, Y.Z.; Adams, D.J.; Cooper, A.I. Porous, Fluorescent, Covalent Triazine-Based Frameworks via Room-Temperature and Microwave-Assisted Synthesis. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2357–2361.
3. Mukherjee, G.; Thote, J.; Aiyappa, H.B.; Kandambeth, S.; Banerjee, S.; Vanka, K.; Banerjee, R. A Porous Porphyrin Organic Polymer (PPOP) for Visible Light Triggered Hydrogen Production. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4461–4464.
4. Alsudairy, Z.; Brown, N.; Campbell, A.; Ambus, A.; Brown, B.; Smith-Petty, K.; Li, X. Covalent Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Advances and Future Perspective. *Mater. Chem. Front* **2023**, *7*, 3298.
5. Dalapati, S.; Jin, S.; Gao, J.; Xu, Y.; Nagai, A.; Jiang, D. An Azine-Linked Covalent Organic Framework. *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 17310–17313.
6. Ding, S.Y.; Dong, M.; Wang, Y.W.; Chen, Y.T.; Wang, H.Z.; Su, C.Y.; Wang, W. Thioether-Based Fluorescent Covalent Organic Framework for Selective Detection and Facile Removal of Mercury(II). *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 3031–3037.
7. Zhang, J.; Han, X.; Wu, X.; Liu, Y.; Cui, Y. Multivariate Chiral Covalent Organic Frameworks with Controlled Crystallinity and Stability for Asymmetric Catalysis. *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 8277–8285.
8. Tan, C.; Han, X.; Li, Z.; Liu, Y.; Cui, Y. Controlled Exchange of Achiral Linkers with Chiral Linkers in Zr-Based UiO-68 Metal-Organic Framework. *J Am Chem Soc* **2018**, *140*, 16229–16236.
9. Li, M.Y.; Wang, F.; Gu, Z.G.; Zhang, J. Synthesis of Homochiral Zeolitic Metal-Organic Frameworks with Amino

- Acid and Tetrazolates for Chiral Recognition. *RSC Adv* **2017**, 7, 4872–4875.
10. Royuela, S.; Almarza, J.; Mancheño, M.J.; Pérez-Flores, J.C.; Michel, E.G.; Ramos, M.M.; Zamora, F.; Ocón, P.; Segura, J.L. Synergistic Effect of Covalent Bonding and Physical Encapsulation of Sulfur in the Pores of a Microporous COF to Improve Cycling Performance in Li-S Batteries. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 12394–12404.
 11. Li, Z.; Zhou, H.Y.; Zhao, F.L.; Wang, T.X.; Ding, X.; Han, B.H.; Feng, W. Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks as Host Materials for Lithium-Sulfur Batteries. *CHINESE J POLYM SCI* **2020**, 38, 550–557.
 12. Meng, Y.; Lin, G.; Ding, H.; Liao, H.; Wang, C. Impregnation of Sulfur into a 2D Pyrene-Based Covalent Organic Framework for High-Rate Lithium-Sulfur Batteries. *J Mater Chem A Mater* **2018**, 6, 17186–17191.
 13. Wang, D.G.; Li, N.; Hu, Y.; Wan, S.; Song, M.; Yu, G.; Jin, Y.; Wei, W.; Han, K.; Kuang, G.C.; Zhang, W.; Highly Fluoro-Substituted Covalent Organic Framework and Its Application in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, 10, 42233–42240.
 14. Lorusso, G.; Sharples, J.W.; Palacios, E.; Roubeau, O.; Brechin, E.K.; Sessoli, R.; Rossin, A.; Tuna, F.; McInnes, E.J.L.; Collison, D.; Evangelisti, M.; A Dense Metal-Organic Framework for Enhanced Magnetic Refrigeration. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4653–4656.
 15. He, S.; Zeng, T.; Wang, S.; Niu, H.; Cai, Y. Facile Synthesis of Magnetic Covalent Organic Framework with Three-Dimensional Bouquet-like Structure for Enhanced Extraction of Organic Targets. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, 9, 2959–2965.
 16. Zhang, Y.; Riduan, S.N.; Wang, J. Redox Active Metal- and Covalent Organic Frameworks for Energy Storage: Balancing Porosity and Electrical Conductivity. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 16419–16431.
 17. Zhang, W.; Banerjee, D.; Liu, J.; Schaef, H.T.; Crum, J. V.; Fernandez, C.A.; Kukkadapu, R.K.; Nie, Z.; Nune, S.K.; Motkuri, R.K.; Chapman, K.W.; Engelhard, M.H.; Hayes, J.C.; Silvers, K.L.; Krishna, R.; McGrail, B.P.; Liu, J.; Thallapally, P.K.; Redox-Active Metal-Organic Composites for Highly

- Selective Oxygen Separation Applications. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3572–3577.
18. Moreno, J.M.; Velty, A.; Díaz, U. MOFs Based on 1D Structural Sub-Domains with Brønsted Acid and Redox Active Sites as Effective Bi-Functional Catalysts. *Catal Sci Technol* **2020**, *10*, 3572–3585.
 19. Bhunia, A.; Dey, S.; Moreno, J.M.; Diaz, U.; Concepcion, P.; Van Hecke, K.; Janiak, C.; Van Der Voort, P. A Homochiral Vanadium-Salen Based Cadmium Bpdc MOF with Permanent Porosity as an Asymmetric Catalyst in Solvent-Free Cyanosilylation. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1401–1404.
 20. Cabrero-Antonino, J.R.; García, T.; Rubio-Marqués, P.; Vidal-Moya, J.A.; Leyva-Pérez, A.; Al-Deyab, S.S.; Al-Resayes, S.I.; Díaz, U.; Corma, A. Synthesis of Organic-Inorganic Hybrid Solids with Copper Complex Framework and Their Catalytic Activity for the S-Arylation and the Azide-Alkyne Cycloaddition Reactions. *ACS Catal* **2011**, *1*, 147–158.
 21. Biswal, B.P.; Chaudhari, H.D.; Banerjee, R.; Kharul, U.K. Chemically Stable Covalent Organic Framework (COF)-Polybenzimidazole Hybrid Membranes: Enhanced Gas Separation through Pore Modulation. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4695–4699.
 22. Feng, L.; Qian, C.; Zhao, Y. Recent Advances in Covalent Organic Framework-Based Nanosystems for Bioimaging and Therapeutic Applications. *ACS Mater Lett* **2020**, *2*, 1074–1092.
 23. Tao, R.; Shen, X.; Hu, Y.; Kang, K.; Zheng, Y.; Luo, S.; Yang, S.; Li, W.; Lu, S.; Jin, Y.; Qiu, L.; Zhang, W.; Phosphine-Based Covalent Organic Framework for the Controlled Synthesis of Broad-Scope Ultrafine Nanoparticles. *Small* **2020**, *16*, 1–8.
 24. Roeser, J.; Prill, D.; Bojdys, M.J.; Fayon, P.; Trewin, A.; Fitch, A.N.; Schmidt, M.U.; Thomas, A. Anionic Silicate Organic Frameworks Constructed from Hexacoordinate Silicon Centres. *Nat Chem* **2017**, *9*, 977–982.
 25. Ashraf, S.; Zuo, Y.; Li, S.; Liu, C.; Wang, H.; Feng, X.; Li, P.; Wang, B. Crystalline Anionic Germanate Covalent Organic Framework for High CO₂ Selectivity and Fast Li Ion Conduction. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13479–13483.
 26. Ritchie, L.K.; Trewin, A.; Reguera-Galan, A.; Hasell, T.; Cooper, A.I. Synthesis of COF-5 Using Microwave Irradiation and Conventional Solvothermal Routes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 132–136.

27. Peng, Y.; Hu, Z.; Gao, Y.; Yuan, D.; Kang, Z.; Qian, Y.; Yan, N.; Zhao, D. Synthesis of a Sulfonated Two-Dimensional Covalent Organic Framework as an Efficient Solid Acid Catalyst for Biobased Chemical Conversion. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3208–3212.
28. Pakulski, D.; Montes-García, V.; Gorczyński, A.; Czepa, W.; Chudziak, T.; Samori, P.; Ciesielski, A. Thiol-decorated covalent organic frameworks as multifunctional materials for high-performance supercapacitors and heterogeneous catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 16685.
29. Haldar, S.; Bhauriyal, P.; Ramuglia, A.R.; Khan, A.H.; De Kock, S.; Hazra, A.; Bon, V.; Pastoetter, D.L.; Kirchhoff, S.; Shupletsov, L.; De, A.; Isaacs, M.A.; Feng, X.; Walter, M.; Brunner, E.; Weidinger, I.M.; Heine, T.; Schneemann, A.; Kaskel, S. Sulfide-Bridged Covalent Quinoxaline Frameworks for Lithium–Organosulfide Batteries. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2210151.
30. Wang, K.; Guo, C.; Geng, T.M. The Construction of the Flexible Covalent Organic Frameworks with Phenyl Sulfide as Linkers Used for Adsorping Iodine and Fluorescence Sensing Picric Acid. *React Funct Polym* **2024**, *197*, 105863.
31. Fu, Y.; Yu, W.; Zhang, W.; Huang, Q.; Yan, J.; Pan, C.; Yu, G. Sulfur-Rich Covalent Triazine Polymer Nanospheres for Environmental Mercury Removal and Detection. *Polym Chem* **2018**, *9*, 4125–4131.
32. Zhang, Y.; Li, H.; Chang, J.; Guan, X.; Tang, L.; Fang, Q.; Valtchev, V.; Yan, Y.; Qiu, S. 3D Thioether-Based Covalent Organic Frameworks for Selective and Efficient Mercury Removal. *Small* **2021**, *17*, 2006112.
33. Wang, W.; Gong, M.; Zhu, D.; Vakili, M.; Gholami, Z.; Jiang, H.; Zhou, S.; Qu, H. Post-Synthetic Thiol Modification of Covalent Organic Frameworks for Mercury(II) Removal from Water. *ESE* **2023**, *14*, 100236.
34. Gong, K.; Li, C.; Zhang, D.; Lu, H.; Wang, Y.; Li, H.; Zhang, H. Sulfonic Acid Functionalized Covalent Organic Frameworks as Efficient Catalyst for the One-Pot Tandem Reactions. *Mol. Catal.* **2022**, *519*, 112139.
35. Maiti, S.; Chowdhury, A.R.; Das, A.K. Benzoselenadiazole-Based Nanoporous Covalent Organic Polymer (COP) as Efficient Room Temperature Heterogeneous Catalyst for

- Biodiesel Production. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *283*, 39–47.
36. Peng, Y.; Hu, Z.; Gao, Y.; Yuan, D.; Kang, Z.; Qian, Y.; Yan, N.; Zhao, D. Synthesis of a Sulfonated Two-Dimensional Covalent Organic Framework as an Efficient Solid Acid Catalyst for Biobased Chemical Conversion. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3208–3212.
 37. Gomes, R.; Bhanja, P.; Bhaumik, A. Sulfonated Porous Organic Polymer as a Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Biodiesel at Room Temperature. *J Mol Catal A Chem* **2016**, *411*, 110–116.
 38. Yadav, D.; Awasthi, S.K. A Pd Confined Hierarchically Conjugated Covalent Organic Polymer for Hydrogenation of Nitroaromatics: Catalysis, Kinetics, Thermodynamics and Mechanism. *Green Chem.* **2020**, *22*, 4295–4303.
 39. Melero, M.; Díaz, U.; Llabrés i Xamena, F.X. Sulfide Organic Polymers as Novel and Efficient Metal-Free Heterogeneous Lewis Acid Catalysts for Esterification Reactions. *Mater Chem Front* **2023**, *7*, 2443–2453.
 40. Gui, Y.; Li, J.; Guo, C.S.; Li, X.L.; Lu, Z.F.; Huang, Z.Z. A New Chiral Organosulfur Catalyst for Highly Stereoselective Synthesis of Epoxides. *Adv Synth Catal* **2008**, *350*, 2483–2487.
 41. Nishiyori, R.; Tsuchihashi, A.; Mochizuki, A.; Kaneko, K.; Yamanaka, M.; Shirakawa, S. Design of Chiral Bifunctional Dialkyl Sulfide Catalysts for Regio-, Diastereo-, and Enantioselective Bromolactonization. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 16747–16752.
 42. Liu, Y.Q.; Li, Q.Z.; Zhu, H.P.; Feng, X.; Peng, C.; Huang, W.; Li, J.L.; Han, B. Direct Sulfide-Catalyzed Diastereoselective [4+1] Annulations of Ortho-Quinone Methides and Bromides. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12753–12762.
 43. Li, Q.Z.; Zhang, X.; Zeng, R.; Dai, Q.S.; Liu, Y.; Shen, X.D.; Leng, H.J.; Yang, K.C.; Li, J.L. Direct Sulfide-Catalyzed Enantioselective Cyclopropanations of Electron-Deficient Dienes and Bromides. *Org Lett* **2018**, *20*, 3700–3704.
 44. Otsuka, S.; Nogi, K.; Rovis, T.; Yorimitsu, H. Photoredox-Catalyzed Alkenylation of Benzylium Salts. *Chem Asian J* **2019**, *14*, 532–536.
 45. Tanaka, S.; Furusho, Y.; Endo, T. Radical Ring-Opening Polymerization of Five-Membered Cyclic Vinyl Sulfone Using

- p-Toluenesulfonyl Halides. *J Polym Sci A Polym Chem* **2013**, *51*, 222–227.
46. Gürsoy, S.; Cihan, A.; Koçak, M.B.; Bekaroğlu, Ö. Synthesis of New Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines with Tertiary or Quaternary Aminoethyl Substituents. *Monatsh Chem* **2001**, *132*, 813–819.
 47. Yang, L.C.; Han, L.; Ma, H.W.; Liu, P.B.; Shen, H.Y.; Li, C.; Zhang, S.B.; Li, Y. Synthesis of Alkyne-Functionalized Polymers via Living Anionic Polymerization and Investigation of Features during the Post-“Thiol-Yne” Click Reaction. *CHINESE J POLYM SCI* **2019**, *37*, 841–850.
 48. Lowe, A.B. Thiol-Yne ‘Click’/Coupling Chemistry and Recent Applications in Polymer and Materials Synthesis and Modification. *Polymer* **2014**, *55*, 5517–5549.
 49. Naga, N.; Tanaka, H.; Moriyama, K. Synthesis of Network Polymers from Multifunctional Aromatic Thiol Compounds. *J Electrochem Soc* **2019**, *166*, B3079–B3083.
 50. Zhang, J.Y.; Kong, L.B.; Zhan, L.Z.; Tang, J.; Zhan, H.; Zhou, Y.H.; Zhan, C.M. Sulfides Organic Polymer: Novel Cathode Active Material for Rechargeable Lithium Batteries. *J Power Sources* **2007**, *168*, 278–281.
 51. Wang, G.; Li, C.; Shan, H. Highly Efficient Metal Sulfide Catalysts for Selective Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene. *ACS Catal* **2014**, *4*, 1139–1143.
 52. Li, D.; Li, C.; Zhang, L.; Li, H.; Zhu, L.; Yang, D.; Fang, Q.; Qiu, S.; Yao, X. Metal-Free Thiophene-Sulfur Covalent Organic Frameworks: Precise and Controllable Synthesis of Catalytic Active Sites for Oxygen Reduction. *J Am Chem Soc* **2020**, *142*, 8104–8108.
 53. Enríquez, A.; González-Vadillo, A.M.; Martínez-Montero, I.; Bruña, S.; Leemans, L.; Cuadrado, I. Efficient Thiol-Yne Click Chemistry of Redox-Active Ethynylferrocene. *Organometallics* **2014**, *33*, 7307–7317.
 54. Yoshimura, A.; Takamachi, Y.; Han, L.B.; Ogawa, A. Organosulfide-Catalyzed Diboration of Terminal Alkynes under Light. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13930–13933.
 55. Iranpoor, N.; Firouzabadi, H.; Farahi, S. Sulfonated Charcoal as a Mild and Efficient Catalyst for Esterification and Trans-Esterification Reactions. *J Sulfur Chem* **2007**, *28*, 581–587.
 56. Guo, L.; Jia, S.; Diercks, C.S.; Yang, X.; Alshimri, S.A.; Yaghi, O.M. Amidation, Esterification, and Thioesterification of

- a Carboxyl-Functionalized Covalent Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2023–2027.
57. Kalla, R.M.N.; Kim, M.R.; Kim, I. Sulfonic Acid-Functionalized, Hyper-Cross-Linked Porous Polyphenols as Recyclable Solid Acid Catalysts for Esterification and Transesterification Reactions. *Ind Eng Chem Res* **2018**, *57*, 11583–11591.
 58. Marso, T.M.M.; Kalpage, C.S.; Udugala-Ganehenege, M.Y. Application of Chromium and Cobalt Terephthalate Metal Organic Frameworks as Catalysts for the Production of Biodiesel from Calophyllum Inophyllum Oil in High Yield Under Mild Conditions. *J Inorg Organomet Polym Mater* **2020**, *30*, 1243–1265.
 59. Chen, J.; Liu, R.; Gao, H.; Chen, L.; Ye, D. Amine-Functionalized Metal-Organic Frameworks for the Transesterification of Triglycerides. *J Mater Chem A Mater* **2014**, *2*, 7205–7213.
 60. Cirujano, F.G.; Corma, A.; Llabrés i Xamena, F.X. Conversion of Levulinic Acid into Chemicals: Synthesis of Biomass Derived Levulinate Esters over Zr-Containing MOFs. *Chem Eng Sci* **2015**, *124*, 52–60.
 61. Kou, J.; Sun, L.B. Fabrication of Metal-Organic Frameworks inside Silica Nanopores with Significantly Enhanced Hydrostability and Catalytic Activity. *ACS Appl Mater Interfaces* **2018**, *10*, 12051–12059.
 62. Cirujano, F.G.; Corma, A.; Llabrés I Xamena, F.X. Zirconium-Containing Metal Organic Frameworks as Solid Acid Catalysts for the Esterification of Free Fatty Acids: Synthesis of Biodiesel and Other Compounds of Interest. *Catal Today* **2015**, *257*, 213–220.
 63. MacGillivray, L.R. Metal-Organic Frameworks: Design and Application. *Metal-Organic Frameworks: Design and Application. Appl Organomet Chem* **2010**, *26*, 320.
 64. Cirujano, F.G.; Llabrés I Xamena, F.X. Tuning the Catalytic Properties of UiO-66 Metal-Organic Frameworks: From Lewis to Defect-Induced Brønsted Acidity. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 4879–4890.
 65. Drache, F.; Cirujano, F.G.; Nguyen, K.D.; Bon, V.; Senkovska, I.; Llabrés I Xamena, F.X.; Kaskel, S. Anion Exchange and Catalytic Functionalization of the Zirconium-Based Metal-Organic Framework DUT-67. *Cryst Growth Des* **2018**, *18*, 5492–5500.

66. Caratelli, C.; Hajek, J.; Cirujano, F.G.; Waroquier, M.; Llabrés i Xamena, F.X.; Van Speybroeck, V. Nature of Active Sites on UiO-66 and Beneficial Influence of Water in the Catalysis of Fischer Esterification. *J Catal* **2017**, *352*, 401–414.
67. Babaei, Z.; Chermahini, A.N.; Dinari, M.; Saraji, M.; Shahvar, A. A Sulfonated Triazine-Based Covalent Organic Polymer Supported on a Mesoporous Material: A New and Robust Material for the Production of 5-Hydroxymethylfurfural. *Sustain Energy Fuels* **2019**, *3*, 1024–1032.
68. Hu, Y.H.; Ruckenstein, E. Applicability of Dubinin–Astakhov Equation to CO₂ Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem Phys Lett* **2006**, *425*, 306–310.
69. Van Der Jagt, R.; Vasileiadis, A.; Veldhuizen, H.; Shao, P.; Feng, X.; Ganapathy, S.; Habisreutinger, N.C.; Van Der Veen, M.A.; Wang, C.; Wagemaker, M.; van der Zwaag, S.; Nagai, A.; Synthesis and Structure-Property Relationships of Polyimide Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and (Aqueous) Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 818–833.
70. Cañon, C.; Sanchez, N.; Cobo, M. Sustainable Production of Ethyl Levulinate by Levulinic Acid Esterification Obtained from Colombian Rice Straw. *J Clean Prod* **2022**, *377*, 134276.
71. Démolis, A.; Essayem, N.; Rataboul, F. Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates. *ACS Sustain Chem Eng* **2014**, *2*, 1338–1352.
72. Melfi, D.T.; dos Santos, K.C.; Ramos, L.P.; Corazza, M.L. Supercritical CO₂ as Solvent for Fatty Acids Esterification with Ethanol Catalyzed by Amberlyst-15. *J Supercrit Fluids* **2020**, *158*, 104736.
73. Wang, Y.; You, J.; Liu, B. Preparation of Mesoporous Silica Supported Sulfonic Acid and Evaluation of the Catalyst in Esterification Reactions. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2019**, *128*, 493–505.
74. Shi, Y.; Sun, X.; Cao, H.; Bie, F.; Ma, J.; Liu, Z.; Cong, X. Thioesterification of Esters with Primary Aliphatic Thiols at Room Temperature. *Chin. J. Chem.* **2023**, *43*, 2499.
75. Chianelli, R.R.; Berhault, G.; Torres, B. Unsupported Transition Metal Sulfide Catalysts: 100 Years of Science and Application. *Catal Today* **2009**, *147*, 275–286.
76. Otocka, S.; Kwiatkowska, M.; Madalińska, L.; Kielbasiński, P. Chiral Organosulfur Ligands/Catalysts with a Stereogenic

- Sulfur Atom: Applications in Asymmetric Synthesis. *Chem Rev* **2017**, *117*, 4147–4181.
77. McGarrigle, E.M.; Myers, E.L.; Illa, O.; Shaw, M.A.; Riches, S.L.; Aggarwal, V.K. Chalcogenides as Organocatalysts. *Chem Rev* **2007**, *107*, 5841–5883.
 78. Liang, Y.; Ji, J.; Zhang, X.; Jiang, Q.; Luo, J.; Zhao, X. Enantioselective Construction of Axially Chiral Amino Sulfide Vinyl Arenes by Chiral Sulfide-Catalyzed Electrophilic Carbothiolation of Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4959–4964.
 79. Shim, J.H.; Ahn, B.K.; Lee, J.Y.; Kim, H.S.; Ha, D.C. Organocatalysis for the Asymmetric Michael Addition of Cycloketones and α , β -Unsaturated Nitroalkenes. *Catalysts* **2021**, *11*, 1004.
 80. da Silva, T.L.; Rambo, R.S.; Jacoby, C.G.; Schneider, P.H. Asymmetric Michael Reaction Promoted by Chiral Thiazolidine-Thiourea Catalyst. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 130874.
 81. Inokuma, T.; Hoashi, Y.; Takemoto, Y. Thiourea-Catalyzed Asymmetric Michael Addition of Activated Methylene Compounds to α,β -Unsaturated Imides: Dual Activation of Imide by Intra- and Intermolecular Hydrogen Bonding. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 9413–9419.
 82. Sakakura, A.; Kawajiri, K.; Ohkubo, T.; Kosugi, Y.; Ishihara, K. Widely Useful DMAP-Catalyzed Esterification under Auxiliary Base- and Solvent-Free Conditions. *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 14775–14779.
 83. Singh, F. V.; Shetgaonkar, S.E.; Krishnan, M.; Wirth, T. Progress in Organocatalysis with Hypervalent Iodine Catalysts. *Chem Soc Rev* **2022**, *51*, 8102–8139.
 84. Itoh, T. Hypervalent Silicon in Organic Chemistry, Literature Seminar. **2013**.
 85. Xie, C.; Smaligo, A.J.; Song, X.R.; Kwon, O. Phosphorus-Based Catalysis. *ACS Cent Sci* **2021**, *7*, 536–558.
 86. Lee, T.H.; Elliott, S.R. Hypervalency in Amorphous Chalcogenides. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1–12.
 87. Wang, W.; Zhu, H.; Liu, S.; Zhao, Z.; Zhang, L.; Hao, J.; Wang, Y. Chalcogen-Chalcogen Bonding Catalysis Enables Assembly of Discrete Molecules. *J Am Chem Soc* **2019**, *141*, 9175–9179.

88. Iwaoka, M.; Takemoto, S.; Tomoda, S. Statistical and Theoretical Investigations on the Directionality of Nonbonded S $\cdots$ O Interactions. Implications for Molecular Design and Protein Engineering. *J Am Chem Soc* **2002**, 124, 10613–10620.
89. Iwaoka, M.; Isozumi, N. Hypervalent Nonbonded Interactions of a Divalent Sulfur Atom. Implications in Protein Architecture and the Functions. *Molecules* **2012**, 17, 7266–7283.
90. Taylor, M.T.; Nelson, J.E.; Suero, M.G.; Gaunt, M.J. A Protein Functionalization Platform Based on Selective Reactions at Methionine Residues. *Nature* **2018**, 562, 563-568.

Capítulo 4.
Redes covalentes de triazina
(CTFs) con subunidades de
tiofeno fotoactivas

4.1 Introducción

La fotocatalisis[1,2], un campo de investigación clave en la actualidad, se centra en aprovechar la energía solar para catalizar reacciones químicas, explotando así una fuente de energía limpia y sostenible. Este enfoque se presenta como una solución prometedora para abordar la crisis energética y la contaminación ambiental. Aunque muchos investigadores han utilizado luz ultravioleta para activar moléculas en transformaciones químicas, la luz visible emerge como una alternativa verde y eficiente. Dentro del amplio espectro de materiales estudiados para la fotocatalisis, los Polímeros Orgánicos Covalentes o COPs (por las siglas en inglés de *Covalent Organic Polymers*)[3–7] se han planteado como protagonistas destacados. Estos materiales presentan una estructura polimérica con enlaces covalentes, brindando estabilidad y robustez a nivel molecular. Su capacidad para absorber fotones y separar eficientemente las cargas fotogeneradas, así como sus posibilidades de diseño molecular y reciclabilidad, los convierte en candidatos ideales para catalizar reacciones fotoinducidas. Además, los COPs ofrecen una plataforma versátil[8–10] para el diseño de nuevos materiales fotocatalíticos mediante la incorporación de unidades estructurales fotoactivas[11]. En este contexto, se ha observado un interés creciente en el uso de COPs[12–14] que incorporan estructuras fotoactivas para catalizar reacciones orgánicas. Estos materiales han demostrado eficiencia en diversas transformaciones, como oxidaciones y reducciones selectivas, acoplamiento selectivos y polimerizaciones controladas. Este enfoque ha llevado al desarrollo de nuevas estrategias sostenibles para la síntesis de compuestos químicos valiosos, como las iminas, que son bloques de construcción esenciales en la síntesis de productos farmacéuticos y bioquímicos.

Dentro de la familia de COPs, las Redes Covalentes de Triazina o CTFs[15–18] (por las siglas en inglés de *Covalent Triazine Frameworks*) destacan por sus propiedades excepcionales en aplicaciones fotocatalíticas. Las CTFs se componen de anillos de 1,3,5-triazina conectados mediante

enlaces covalentes (**Figura 4.1**), formando una estructura porosa con propiedades semicristalinas y altas áreas superficiales. Esta arquitectura única les confiere estabilidad fisicoquímica, alta capacidad de adsorción y una superficie reactiva propicia para las reacciones fotoinducidas.

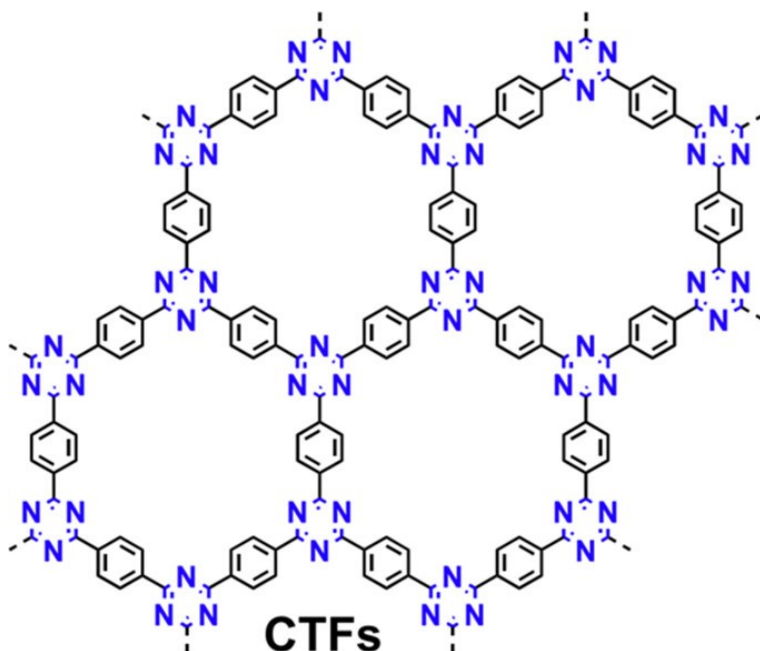


Figura 4.1 Estructura típica de las CTFs. Reproducido con permiso de la referencia [19]. Copyright (2023) ACS Omega.

La gran versatilidad de las CTFs se manifiesta en la capacidad de ajustar su estructura molecular mediante la incorporación de heteroátomos, como nitrógeno (N), fósforo (P), azufre (S) o flúor (F), en los enlaces que conectan los anillos de triazina. Esta ingeniería molecular otorga a las CTFs la capacidad de modular su estructura y generar múltiples centros activos, aspectos cruciales que se pueden aprovechar en procesos de post-modificación para mejorar aún más sus propiedades y funcionalidades.

La fotoactividad de las CTFs implica la activación de electrones mediante la absorción de luz (**Figura 4.2**) [20,21].

Cuando son expuestas a la luz solar, específicamente en los anillos de triazina, las CTFs absorben fotones, excitando electrones a niveles energéticos superiores y generando pares electrón-hueco en la estructura de la CTF. El sistema π deslocalizado presente en las CTFs facilita la separación eficiente de los pares electrón-hueco fotogenerados, permitiendo que los electrones excitados se desplacen a través de la red covalente de las CTFs. Por ello, simultáneamente, la alta área superficial y la porosidad posibilitan la adsorción de sustratos químicos cerca de los centros activos generados por los electrones excitados y los huecos. Además, en este entorno reactivo, los electrones reducen especies químicas, mientras que los huecos oxidan otros, desencadenando reacciones redox específicas en los sustratos adsorbidos. La elevada estabilidad fisicoquímica de las CTFs es un factor crucial, ya que permite que puedan mantener su integridad estructural durante múltiples ciclos de reacción, contribuyendo así a su reciclabilidad.

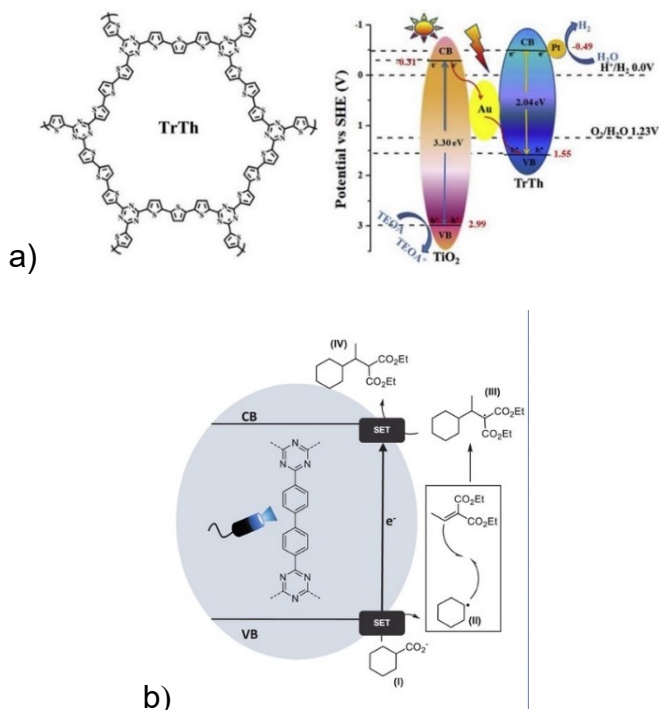


Figura 4.2 Esquemas fotocatalíticos de excitación en CTFs: mediante luz solar (a); mediante luz azul (b). Reproducido con permiso de la referencia (a) [20], Copyright (2022) The International Journal of Hydrogen Energy; y (b) [21], Copyright (2022) ACS Catalysis.

La fotocatalisis, en particular con el uso de CTFs, ha encontrado aplicaciones diversas, desde la síntesis de compuestos químicos hasta la purificación de agua y la generación de energía. Este proceso representa una vanguardia en la búsqueda de métodos más sostenibles y eficientes desde el punto de vista energético. A medida que avanzamos, la continua exploración de nuevos materiales y una comprensión más profunda de los mecanismos de fotocatalisis muestra un futuro prometedor. En términos prácticos, las CTFs se han mostrado como eficientes catalizadores[22–24] de diversas reacciones fotoinducidas, incluyendo la oxidación y reducción selectivas (como la oxidación de sulfuros aromáticos mostrada en la **Figura 4.3**), así como en procesos de acoplamiento selectivo[25,26]. Su

capacidad para funcionar como fotocatalizadores heterogéneos[27,28] abre nuevas perspectivas para abordar desafíos en la síntesis orgánica sostenible y la conversión de energía solar en productos químicos de valor agregado.

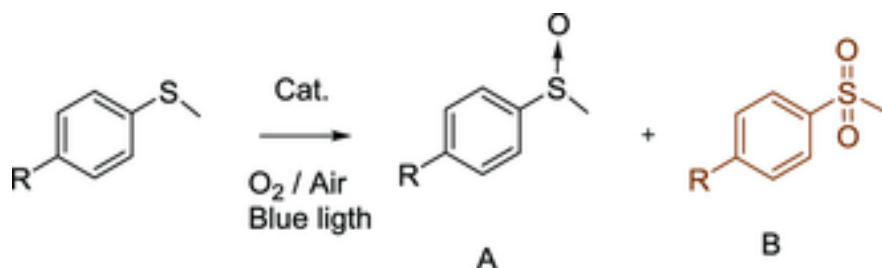


Figura 4.3 Reacciones de oxidación de sulfuros aromáticos fotocatalizadas por CTFs. Reproducido con permiso de la referencia [29](2022) Solar RRL.

Dentro de la gran variedad de compuestos basados en CTFs, en el ámbito de esta tesis doctoral nos ha resultado particularmente interesante explorar aquellos compuestos que incorporan bloques de construcción de tiofeno en su estructura, ya que se trata de un heterociclo aromático estable con propiedades bioquímicas y moleculares muy interesantes en diversas disciplinas. La química del tiofeno, caracterizada por su aromaticidad y la facilidad de sustitución química controlada en posiciones alfa o beta bajo condiciones suaves, genera un gran impacto tanto por su fundamentación teórica como por sus aplicaciones prácticas.

Los derivados de tiofeno[30,31] con sistemas π exhiben estructuras planas extendidas, ricas en electrones y con excelentes propiedades para transportar carga eléctrica. Esta capacidad eléctrica los convierte en opciones ideales para desempeñar roles como puentes π y dadores de electrones, facilitando así la construcción de semiconductores orgánicos conjugados con bandas de energía más bajas. Estas aplicaciones incluyen desde transistores orgánicos de efecto campo (OFETs) hasta diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) y células solares orgánicas (OPVs).

La química del tiofeno, además de su utilidad en aplicaciones específicas, mantiene un atractivo constante en la

investigación fundamental, debido a la facilidad de mejora en los métodos de derivatización y la búsqueda continua de síntesis sostenibles (**Figura 4.4**). La introducción de modificaciones estructurales en el tiofeno promete un panorama de investigación prolífico, permitiendo la síntesis de materiales innovadores con propiedades mejoradas y aplicaciones avanzadas.

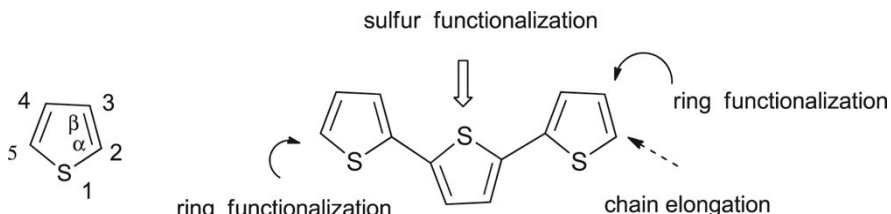


Figura 4.4 Estructura molecular y posiciones funcionales del tiofeno y derivados. Reproducido con permiso de la referencia [32]. Copyright (2017) Adv. Heterocycl. Chem.

En la presente investigación, se ha llevado a cabo un estudio detallado del potencial fotocatalítico[33,34] de las CTFs, especialmente el denominado TP-CTF, que se distingue por basarse en bloques de construcción de bitiofeno[35–38].

El diseño molecular del material TP-CTF, mostrado en la Figura 4.5, implica la unión de una amina (4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina) con un aldehído (2,2'-bitiofeno-5,5'-dicarbaldehído), estableciendo enlaces de imina entre las unidades monoméricas. Como veremos a continuación, la presencia de cromóforos de bitiofeno en esta CTF resulta fundamental para catalizar de manera eficiente las reacciones mencionadas.

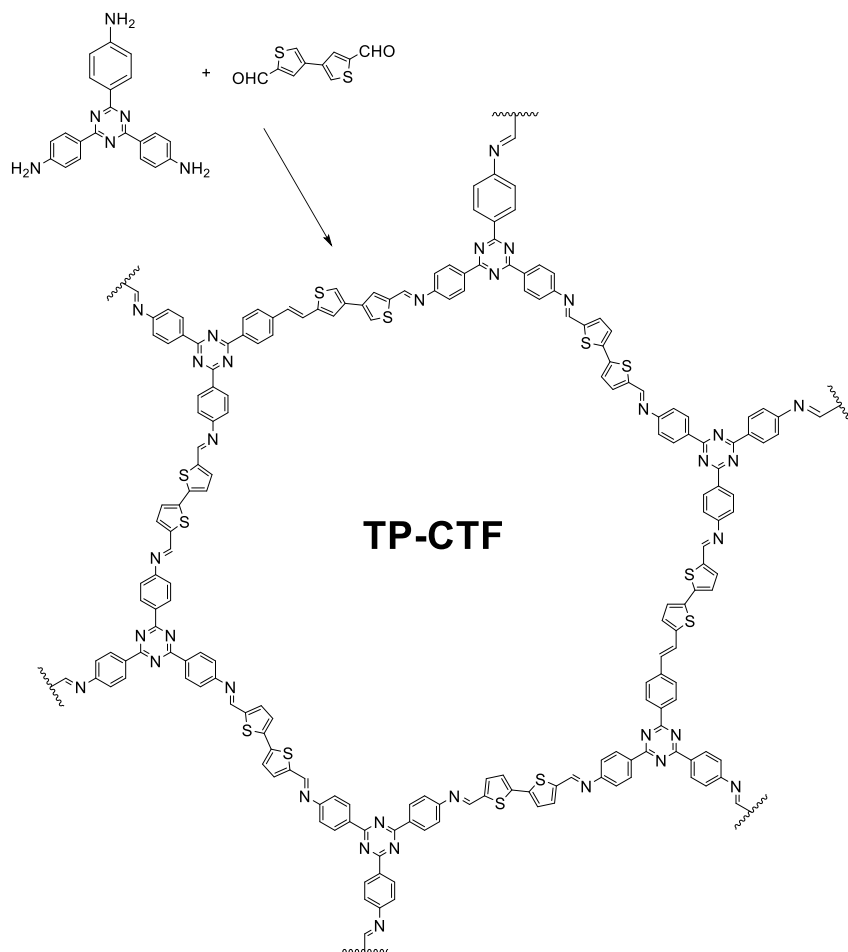


Figura 4.5 Esquema sintético del TP-CTF obtenido.

La evaluación minuciosa de las propiedades estructurales y fisicoquímicas del TP-CTF a través de técnicas de caracterización de sólidos proporciona una visión comprensiva de su estructura molecular y comportamiento bajo unas condiciones específicas. Esta caracterización incluye análisis mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX) para explorar su estructura cristalina, termogravimetría (TGA) para evaluar su estabilidad térmica, adsorción de dióxido de carbono (CO₂) para medir su área superficial y porosidad, espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) para revelar entornos químicos y de conectividad.

Además del potencial del TP-CTF como fotocatalizador, la ausencia de metales en su composición reduce la preocupación por la toxicidad contribuyendo así a la viabilidad de su implementación en procesos sostenibles de síntesis química. En este sentido, el TP-CTF emerge como un candidato prometedor en el desarrollo continuo de catalizadores fotocatalíticos eficientes para aplicaciones catalíticas en la síntesis de reacciones químicas avanzadas[39–43]. Como veremos a lo largo de este capítulo, este material ha demostrado una eficacia sobresaliente en la síntesis de iminas mediante el acoplamiento oxidativo de diversas aminas[44–46] (ver **Figura 4.6**).

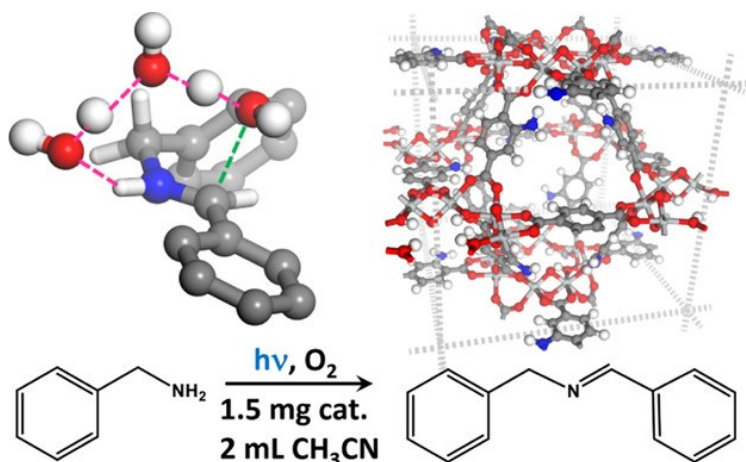


Figura 4.6. Reacción fotocatalítica de acoplamiento de bencilamina. Reproducido con permiso de la referencia [47]. Copyright (2020) Journal of Physical Chemistry.

La estructura π -aromática del tiofeno y su facilidad para participar en reacciones de oxidación/condensación proporciona un entorno propicio para la formación de enlaces imina en presencia de luz solar. Esto impulsa la eficiente síntesis de iminas a través del acoplamiento oxidativo de diversas aminas, un proceso clave en la síntesis de productos farmacéuticos [48], productos de química fina y materiales avanzados.

4.2 Discusión de los resultados

4.2.1 Procedimiento experimental de materiales tipo CTF

Con los antecedentes generales mencionados anteriormente, se estudiaron algunas condiciones de síntesis en presencia de distintos disolventes de reacción, ligandos para optimizar el método de síntesis que dirige la cristalización de las CTFs. En el **Anexo II** se muestran todas las CTFs obtenidas en este capítulo junto a sus respectivos difractogramas.

De este modo, parámetros sintéticos como la temperatura, el tiempo de reacción, ligandos bimodales basados en tiofeno y la influencia de los disolventes fueron evaluadas y ajustadas para mejorar la cristalinidad de las CTFs, ya que una estructura cristalina bien definida es de gran relevancia para sus propiedades fotocatalíticas. Por tanto, la elección de disolventes adecuados, combinada con el control preciso de temperatura y tiempo, permitió maximizar la eficacia en la formación de los enlaces covalentes y la ordenación estructural del material.

Optimización del método sintético

Los materiales descritos en esta tesis doctoral se basan en los innovadores trabajos de Pachfule et al. [49] , quienes introdujeron por primera vez el uso de COPs diseñados específicamente para la polimerización radical inducida por luz visible. Este enfoque innovador utiliza estructuras tipo donador-aceptor en los COPs, lo cual mejora significativamente la movilidad de los portadores de carga y la estabilidad estructural en polímeros, aspectos clave para aplicaciones fotocatalíticas.

Pachfule y su equipo desarrollaron COPs utilizando unidades estructurales deficientes en electrones como la 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina y unidades ricas en electrones derivadas del tiofeno, como el tieno[3,2-b]tiofeno-2,5-dicarbaldehído, obteniendo una estructura cristalina porosa que actúa como iniciador para la polimerización radical de

monómeros como el metacrilato de metilo (MMA), conduciendo a la formación de polimetilmetacrilato (PMMA) bajo irradiación de luz visible. Inspirados por estos hallazgos, nuestro estudio se centró en optimizar las condiciones de síntesis de las CTFs para mejorar su cristalinidad y propiedades fotocatalíticas. Para ello, se investigaron diferentes métodos solvotermales mediante el uso de sistemas de autoclave o Schlenk.

El método solvotermal en Schlenk es uno de los más estudiados y adoptados por la comunidad científica para la síntesis de materiales orgánicos porosos tipo COP, los cuales requieren de condiciones de atmósfera inerte. Kumar et al. [50] emplean un sistema Schlenk, donde la reacción se lleva a cabo bajo atmósferas de nitrógeno, evitando así la presencia de oxígeno que podría comprometer la pureza y cristalinidad del producto final. La desoxigenación de los disolventes se logra a través de ciclos de congelación-bombeo-descongelación (three-pump thaw cycles en inglés) utilizando nitrógeno líquido, elimina el oxígeno disuelto y evitando la oxidación de los reactivos, lo cual es importante para obtener una alta calidad cristalina.

Por el contrario, el proceso sintético en autoclave es otro enfoque comúnmente utilizado para la síntesis de materiales cristalinos. A diferencia del método en Schlenk, el autoclave es un recipiente cerrado que permite realizar reacciones a altas presiones y temperaturas. Por lo que, aunque este método no involucra desoxigenación por ciclos de congelación, la presión autogenerada puede ayudar a mejorar la solubilidad de los reactivos y facilitar la formación de enlaces covalentes. Este método posee numerosas ventajas para la síntesis de materiales tipo MOF o híbridos orgánico-inorgánicos descritos por Clausen et al. [51] y He et al. [52], el cual requiere de condiciones extremas de temperatura y presión para alcanzar una cristalización adecuada. Sin embargo, la falta de control atmosférico puede llevar a la incorporación de impurezas si no se manejan adecuadamente los reactivos.

En nuestro estudio, evaluamos ambas metodologías para determinar la mejor cristalinidad de las CTFs tal y como se observa en la **Tabla 4.1**. Para ello, la síntesis del material TP-CTF fue evaluada por el método solvothermal en dos tipos de sistema diferentes: **4.1** Schlenk y **4.2** Autoclave. Para llevar a cabo el **experimento 4.1**, 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina (106 mg, 0,3 mmol) y 2,2'-bitiofeno-5,5'-dicarbaldehído (99 mg, 0,45 mmol) fueron disueltos en 3 mL de mesitileno/alcohol bencílico con relación 2:1. La mezcla se agitó mediante ultrasonidos para favorecer la completa disolución de los reactivos y, posteriormente se añadió 0,5 mL de una disolución acuosa de ácido acético 6 M como catalizador de Lewis, el cual protona los grupos carbonilo (C=O) del monómero A, aumentando la electrofilicidad del carbono y facilitando su ataque nucleofílico por el grupo amino del monómero B, estructuras mostradas en la **Figura 4.7**. Esto acelera la formación del enlace imina y, por tanto, el ensamblado de la CTF. A continuación, el tubo Schlenk se introduce sobre un baño de nitrógeno líquido, donde gracias a la acción del vacío se elimina toda la presencia de oxígeno y la reacción sintética se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte. Tras la desoxigenación, el matraz Schlenk se sella bajo vacío para mantener la atmósfera inerte, y se coloca en un baño de aceite para controlar la temperatura de la reacción a 120 °C durante 72 h.

Por el contrario, el **experimento 4.2** se llevó a cabo en un sistema de autoclave. En este caso, la reacción de síntesis se realizó bajo condiciones de alta presión y temperatura, pero sin el mismo control sobre la atmósfera de reacción que se logra con el método Schlenk. A la vista de los resultados, se concluye que la presencia de oxígeno residual en el sistema interfiere significativamente en la formación de enlaces covalentes, lo cual afecta tanto la calidad del material resultante como su cristalinidad, resultando en un material con cristalinidad amorfa (**Figura A2.2** en Anexos).

Tabla 4.1 Estudio de influencia del sistema de síntesis en la cristalinidad del material TP-CTF.

Exp.	Método	Sistema	Monómeros		Difracción
4.1	Solvotermal	Schlenk	A2	B2	Semicristalino
4.2		Autoclave			Amorfo

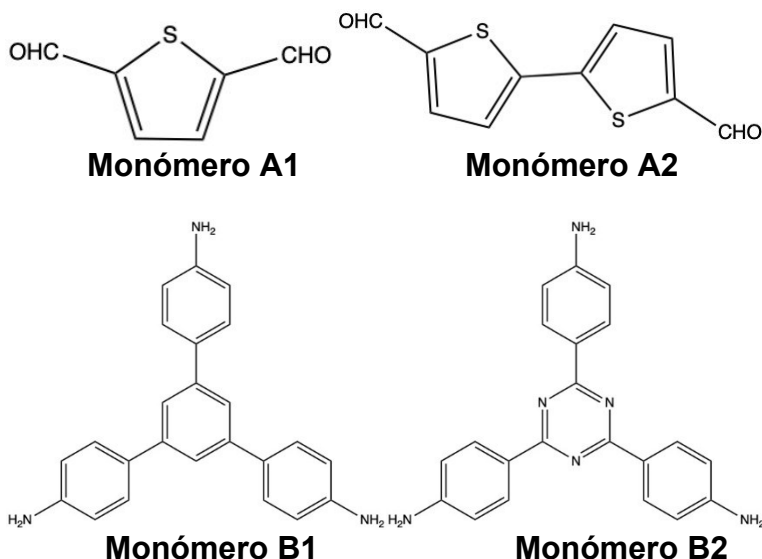


Figura 4.7 Monómeros sintéticos de los materiales CTF.

Influencia del tipo de ligando modal estructural

El objetivo principal de este estudio se basa en investigar cómo la elección de ligandos influye en la estructura y propiedades de las CTFs, enfocándose en el impacto sobre la cristalinidad. Al comparar el efecto de los ligandos 2,2'-bitiofeno-5,5'-dicarbaldehído y 2,5-tiofenodicarboxaldehído, buscamos establecer una relación clara entre la estructura del ligando y las características fisicoquímicas resultantes del CTF, permitiendo un diseño más racional y efectivo de materiales avanzados.

De este modo, en la presente tesis doctoral se evaluó el efecto estructural de ligandos bimodales basados en subunidades de tiofeno, lo que puede afectar en el tamaño de poro y cristalinidad del material CTF. Los reactivos seleccionados para este estudio fueron 2,2'-bitiofeno-5,5'-dicarbaldehído y 2,5-tiofenodicarboxaldehído como monómero A, mientras que

los ligandos 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina y 1,3,5-tris(aminofenil)benceno se utilizaron como monómero B, tal y como pueden observarse sus estructuras en la **Figura 4.7**. La síntesis se llevó a cabo en un sistema Schlenk, bajo una atmósfera inerte a una temperatura de 120 °C durante 72 h, para garantizar la formación de estructuras cristalinas bien definidas y minimizar la formación de subproductos indeseados. Sin embargo, la cristalinidad de los CTFs no solo depende del control atmosférico y las condiciones térmicas, sino también de la elección y diseño de los ligandos utilizados. Los ligandos bimodales, como el 2,2'-bitiofeno-5,5'-dicarbaldehído descrito en el **experimento 4.3** de la **Tabla 4.2**, presentan múltiples sitios de interacción que facilitan la formación de redes tridimensionales ordenadas mediante interacciones π - π extendidas, generando una estructura más uniforme y estable.

Por otro lado, ligandos con una sola unidad de tiofeno, como el 2,5-tiofenodicarbaldehído detallado en el **experimento 4.4**, aunque útiles para ciertas aplicaciones, ofrecen menos puntos de enlace, lo que puede limitar la capacidad del material para formar estructuras cristalinas altamente organizadas pudiendo obtenerse materiales con una porosidad limitada y menor grado de cristalización, lo que compromete su eficacia en aplicaciones que requieren materiales de mayor cristalinidad como la catálisis o almacenamiento de gases.

Tabla 4.2 Estudio de influencia de los ligandos en la cristalinidad de los materiales CTF.

Exp.	Método	Sistema	Monómeros		Difracción
4.3	Solvotermal	Schlenk	A2	B2	Semicristalino
4.4			A1		Amorfo
4.5			A2	B1	Amorfo
4.6			A1		Amorfo

Adicionalmente, la **Tabla 4.2** muestra la influencia que presenta el uso de los ligandos trimodales 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina y 1,3,5-tris(aminofenil)benceno junto con subunidades de tiofeno en la cristalinidad final del material sintetizado.

La triazina es un compuesto aromático que, debido a su estructura rica en nitrógeno, puede formar múltiples enlaces fuertes y estables, lo que favorece la formación de una red cristalina ordenada. De este modo, al combinar compuestos basados en triazina con bitiofeno, se introduce una mayor capacidad de conjugación en la estructura de la CTF debido a que las interacciones π - π dentro de la red, estabilizan la estructura y promueven la cristalización, detallada en el **experimento 4.3**. Sin embargo, aunque el 1,3,5-tris(aminofenil)benceno puede participar en la formación de enlaces estables, su menor rigidez estructural permite un mayor movimiento rotacional y conduce a una disposición menos ordenada de las unidades monoméricas. Como resultado, se obtiene un material amorfo tal y como se observa en el difractograma de la **Figura A2.3 del Anexo II**, donde la disposición de los átomos no sigue un patrón repetitivo.

Influencia de los disolventes en la reacción solvotermal

Para estudiar la influencia de los disolventes de síntesis en la cristalinidad de las CTFs, se realizaron varios experimentos descritos en la **Tabla 4.3** utilizando diferentes combinaciones de disolventes. El objetivo de estos experimentos fue comprender cómo los disolventes afectan la formación y organización cristalina de las redes covalentes.

Tabla 4.3 Influencia del disolvente en la reacción solvotermal del material TP-CTF.

Exp.	Método	Disolvente	Difracción
4.7	Solvotermal	Mesitileno: 1,4-dioxano (1:1)	Amorfo
4.8		o-diclorobenceno: 1-butanol (1:1)	Amorfo
4.9		Mesitileno: alcohol bencílico (2:1)	Semicristalino

Los experimentos descritos en la **Tabla 4.3** se llevaron a cabo utilizando combinaciones de disolventes con diferentes propiedades de solubilidad y polaridad para estudiar su impacto en la cristalización de los CTFs. En este caso, se probaron tres combinaciones de disolventes: a) mesitileno:1,4-

dioxano (1:1), b) o-diclorobenceno:butanol (1:1) y c) mesitileno:alcohol bencílico (2:1). El **experimento 4.7** combina el mesitileno, un disolvente aromático no polar, con 1,4-dioxano, un disolvente polar aprótico diseñado para facilitar la disolución de monómeros tanto polares como apolares. Sin embargo, esta combinación no logró inducir la cristalinidad deseada, resultando un material amorfo (**Figura A2.7 del Anexo II**). Esto implica que el entorno de solubilidad no fue óptimo para promover las interacciones necesarias durante el autoensamblaje y establecer un crecimiento cristalino ordenado. A continuación, se estudió la **mezcla b**, haciendo uso de o-diclorobenceno, un disolvente de alto punto de ebullición, combinado con 1-butanol, un alcohol capaz de formar enlaces de hidrógeno para explorar su efecto en la solubilidad y la cristalinidad en las síntesis solvotermales de COPs y CTFs, siendo una de las combinaciones más utilizadas. La elevada solubilidad de los monómeros en esta mezcla, aunque inicialmente beneficiosa, no promovió la nucleación necesaria para el crecimiento cristalino debido a que, la presencia de 1-butanol puede alterar el equilibrio de polaridad afectando negativamente en la formación de una red cristalina ordenada. Finalmente, se concluyó que el **experimento 4.9** haciendo uso de la **mezcla de disolventes c** fue la única que produjo un material semicristalino, difractograma que se muestra en la **Figura A2.9 del Anexo II**, demostrando un equilibrio adecuado entre solubilidad y presión. De este modo, el alcohol bencílico facilitó la nucleación y el crecimiento de cristales al proporcionar el tiempo y la temperatura necesaria para que las unidades monoméricas se organizan en un patrón ordenado, impulsando disolventes que no sólo aumenten la solubilidad eficiente de los monómeros, sino que también apoyen las interacciones intermoleculares requeridas para la cristalización.

Estudio de las condiciones sintéticas del material TP-CTF

Para comprender la influencia de las condiciones de síntesis en la cristalinidad del material TP-CTF, se realizaron una serie de experimentos variando la temperatura y el tiempo de reacción bajo condiciones solvotermales. En este estudio, Se

llevaron a cabo seis **experimentos (4.10 a 4.15)** utilizando el método solvotermal, cada uno con diferentes combinaciones de temperatura y tiempo para evaluar parámetros que influyen directamente sobre la estructura del material, específicamente en su cristalinidad, los cuales se detallan en la **Tabla 4.4**.

Tabla 4.4 Estudio de las condiciones sintéticas del material TP-CTF.

Exp.	Método	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Difracción
4.10	Solvotermal	100	24	Amorfo
4.11			72	Amorfo
4.12		110	24	Amorfo
4.13			72	Amorfo
4.14		120	24	Amorfo
4.15			72	Semicristalino

En los **experimentos 4.10 – 4.13**, se utilizó una temperatura de 100°C y 110 °C con tiempos de reacción de 24 y 72 horas, resultados que mostraron la formación de materiales amorfos. Esto sugiere que estas condiciones de temperatura son insuficientes para superar las barreras cinéticas o termodinámicas que permitan un ordenamiento molecular adecuado para la cristalización. Esto implica que la falta de energía térmica adecuada podría impedir la movilidad molecular suficiente para organizar los monómeros en una red cristalina estable.

Por otro lado, los **experimentos 4.14 y 4.15** se realizaron a 120 °C, también con tiempos de reacción de 24 y 72 horas. Y, aunque el material siguió siendo amorfo en el experimento de 24 h, el incremento del tiempo a 72 h resultó en la formación de un material semicristalino. Esto implica que no solo la temperatura elevada permite mejorar el proceso de cristalización durante la etapa sintética del material TP-CTF, sino también un tiempo prolongado de reacción es esencial para establecer una estructura cristalina.

4.2.2 Síntesis y caracterización del material TP-CTF

El material que denominaremos TP-CTF se preparó siguiendo el procedimiento descrito [49] con algunas modificaciones, previamente analizadas en el apartado anterior. En detalle, la síntesis se lleva a cabo mediante la reacción entre 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina (106 mg, 0,3 mmol) y 2,2'-bitiofeno-5,5'-dicarbaldehído (99 mg, 0,45 mmol) en 3 mL de mesitileno/alcohol bencílico (2:1) a 120°C, utilizando ácido acético (0,5 mL) como catalizador de Lewis para acelerar la reacción de acoplamiento de imina estructural. La reacción sintética del material se completó en 72 horas empleando una reacción solvotermal, y el sólido resultante se aisló mediante filtración, se lavó con 50 mL de THF, MeOH y acetona en un extractor Soxhlet, obteniendo un polvo naranja con un rendimiento del 90% para el sólido denominado TP-CTF.

Los resultados obtenidos del análisis elemental mostrados en la **Tabla 4.5** revelaron una relación molar experimental de C:S y C:N en el TP-CTF que coincidió con los valores esperados para el compuesto estequiométrico, confirmando así la formación cuantitativa del material por condensación entre las unidades de construcción iniciales.

Tabla 4.5 Relaciones molares del fotocatalizador TP-CTF.

	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	C:S exp.	C:S calc.	C:N exp.	C:N calc.
TP-CTF	12,5	65,8	3,4	14,6	12,0	12,0	6,1	6,0

La caracterización mediante difracción de rayos X en polvo (**Figura 4.8**) evidenció que el TP-CTF se obtuvo como un material semicristalino, con una distribución de picos similar a la encontrada en muchos COPs laminares[53–59] y completamente análoga a la descrita en la síntesis original de este compuesto [49]. Un aspecto crucial de las CTFs laminares con unidades de bitiofeno es la presencia de bandas en el difractograma de rayos X que corresponden al espaciado interlaminar, *d*. Esta característica influye significativamente en diversas propiedades y aplicaciones, especialmente en procesos de adsorción y separación de gases [60,61]. Como se muestra en la **Figura 4.8**, las láminas individuales del

material TP-CTF están formadas por la unión covalente de anillos de triazina y las unidades bitiofeno. De acuerdo con los estudios previos descritos en la bibliografía [49], las láminas se apilan unas sobre otras de forma eclipsada (apilamiento AA) para crear una red 2D perteneciente al grupo espacial $P6/m$.

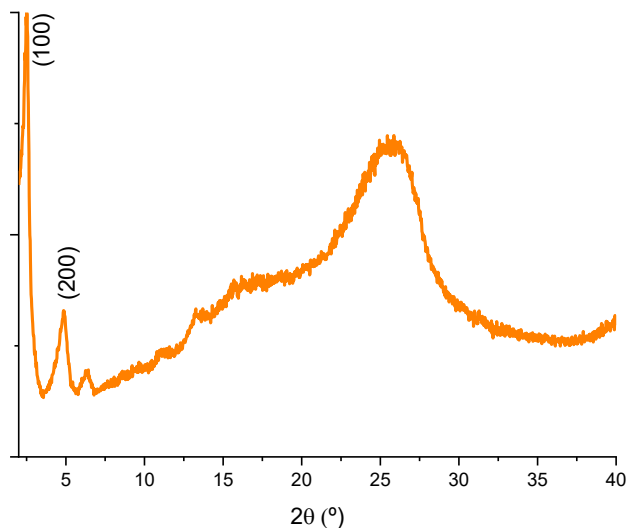


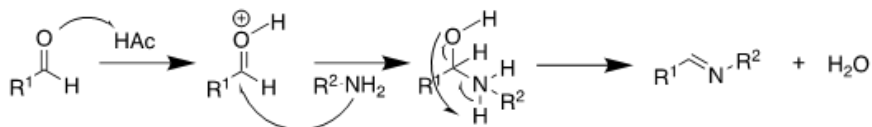
Figura 4.8 Difractograma de rayos X de TP-CTF.

Los picos de difracción más prominentes del difractograma mostrado en la **Figura 4.8** que aparecen a bajo ángulo (picos señalados como (100) y (200)) reflejan directamente el apilado de estas láminas individuales. La forma estrecha y bien definida de estos picos de difracción evidencian la naturaleza periódica y bien ordenada del apilamiento de láminas en el material TP-CTF. La posición 2θ a la que aparece el pico (100) indica la distancia entre láminas adyacentes, y su valor preciso depende del grosor de las láminas individuales y de la presencia de moléculas de disolvente en el espacio interlaminar. Por lo general, se encuentra en el rango de $3,5^\circ$ a 6° 2θ . El pico de difracción (200), representa la reflexión de segundo orden del espaciado interlaminar, lo que confirma que la distribución espacial laminar y el espacio interlaminar se mantienen regularmente a lo largo de la estructura 2D del

material. Este pico suele aparecer a un ángulo 2θ más alto que el (100), generalmente en el rango de 6° a 12° 2θ .

La exploración detallada de los espectros FT-IR proporciona una visión más profunda de las transformaciones estructurales que caracterizan el proceso de síntesis de TP-CTF. En la **Figura 4.9**, se observa de manera destacada la aparición de bandas características de iminas ($-C=N$) en el rango espectral de 1600 a 1640 cm^{-1} , señalando la formación del entramado estructural característico de TP-CTF. Esta evidencia espectroscópica respalda de manera sólida la hipótesis de condensación entre los grupos amina y aldehído de las unidades orgánicas durante la polimerización.

Cuando se estudia el acoplamiento sintético de materiales basados en iminas estructurales, es importante destacar la observación de la banda $\nu(N-H)$ característica del grupo NH_2 del monómero de triazina alrededor de 3200 cm^{-1} . La disminución de la intensidad e incluso la completa desaparición de esta banda en el espectro IR del material final, indican que ha tenido lugar la reacción efectiva de los grupos amino con los grupos aldehído del otro monómero, dando lugar a la formación de las correspondientes uniones imina, según se muestra en el **Esquema 4.1**. Esta modificación es un aspecto clave del proceso de polimerización que resulta en la formación de la estructura polimérica deseada. Adicionalmente, también es posible recalcar la desaparición de la banda $\nu(C=O)$ del aldehído típicamente ubicada alrededor de 1650 cm^{-1} . Este fenómeno confirma la conversión de las unidades de aldehído a los grupos imina característicos del TP-CTF.



Esquema 4.1. Reacción general de acoplamiento catalizada por ácido de Brønsted (ácido acético, HAc) entre un grupo aldehído y una amina primaria para formar uniones imina.

Sin embargo, a pesar de poder constatar la desaparición en el espectro IR del TP-CTF de las bandas asociadas a grupos amino y aldehído, la observación directa de los nuevos grupos imina formados requiere precaución, ya que las bandas de triazina presentes en los CTFs pueden superponerse en la misma región espectral. Por este motivo, es necesario realizar un análisis meticuloso utilizando técnicas adicionales para poder concluir que el proceso de condensación amina-aldehído se ha producido con éxito.

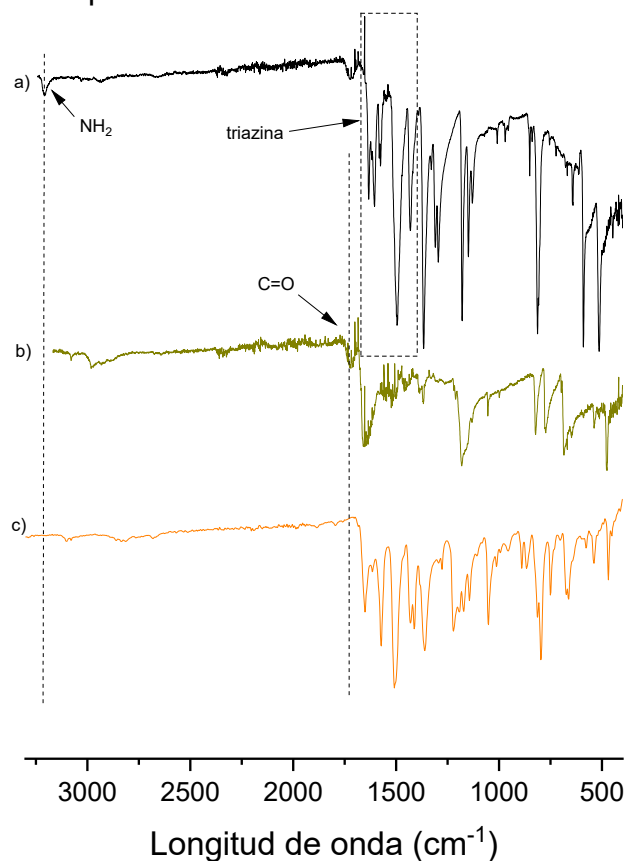


Figura 4.9 Espectro IR de los monómeros de partida: 4,4',4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina (a), 2,2'-bitiofeno-5,5'-dicarbaldehído (b) y TP-CTF (c).

El estudio de las propiedades de absorción de luz del fotocatalizador TP-CTF es de vital importancia para poder entender sus propiedades catalíticas. El análisis se llevó a cabo mediante espectroscopía UV-Vis, y el espectro

correspondiente se presenta en la **Figura 4.10**. Se observan bandas de absorción intensas en torno a 280, 380 y 550 nm, indicando que el material puede absorber eficientemente energía solar en la región ultravioleta y visible del espectro. A partir del espectro UV-Vis es posible determinar el ancho de banda óptico o *bandgap* (E_g) del TP-CTF a partir del correspondiente diagrama de Tauc [62] . El valor obtenido fue de 2,1 eV (equivalente a una $\lambda_g = 590$ nm), asumiendo que el *bandgap* medido en el material TP-CTF corresponde a una transición electrónica indirecta permitida ($r = 2$) debido a la complejidad estructural del material, las propiedades ópticas observadas y basado en materiales similares de la literatura [49]. Por tanto, este tipo de transición es compatible con las características de materiales que contienen heteroátomos y estructuras conjugadas complejas, las cuales afectan significativamente al comportamiento de los electrones y las transiciones permitidas dentro de la red cristalina.

Con el fin de determinar el origen de la absorción del material TP-CTF en la zona visible del espectro, preparamos dos materiales adicionales que contenían también grupos triazina pero carecían de bitiofeno. La síntesis de estos materiales, a los que denominaremos CTF y Me-CTF, se describe en detalle en la Sección Experimental. Sus espectros UV-Vis y correspondientes gráficos de Tauc se muestran también en la **Figura 4.10**, lo que nos permite compararlos con los gráficos correspondientes al TP-CTF. Resulta evidente que la absorción del TP-CTF en la región visible no está relacionada con la presencia de los grupos triazina, sino con las unidades bitiofeno presentes en la estructura del CTF, ya que los compuestos CTF y Me-CTF, que carecen de estas unidades tiofeno, presentan *bandgaps* mucho mayores: 2,8 eV (443 nm) y 2,5 eV (496 nm), respectivamente; por lo que ninguno de estos materiales absorbe significativamente en la zona del visible. El valor de *bandgap* de 2,1 eV sugiere que TP-CTF podría ser un candidato prometedor para la fotocatalisis con luz visible. Los materiales con *bandgaps* más bajos tienen la capacidad de utilizar una mayor porción del espectro solar, lo que es esencial para la eficiencia de los procesos de fotocatalisis.

Por tanto, utilizamos la resonancia magnética nuclear de sólidos (CP-MAS) de ^{13}C para obtener información detallada sobre la composición química del material, así como de la eventual presencia de defectos estructurales.

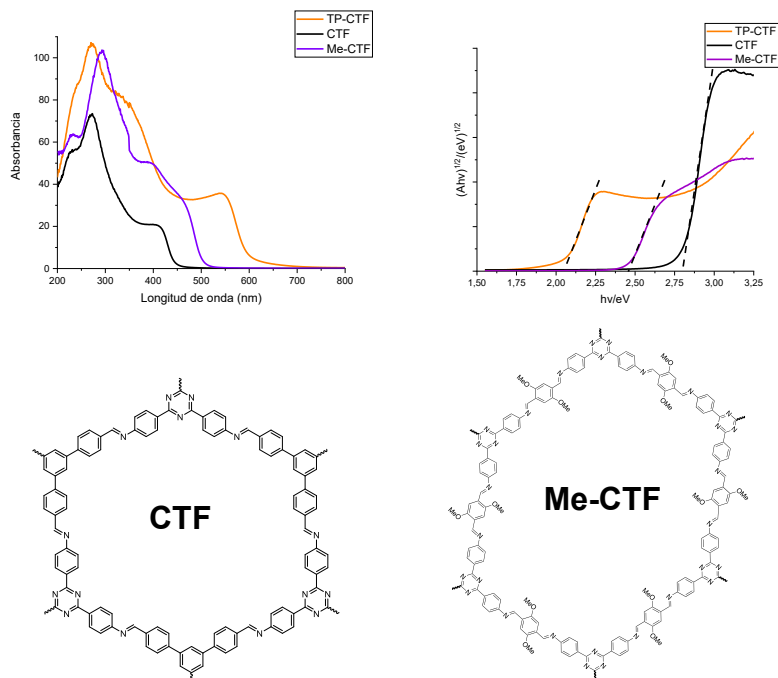


Figura 4.10 Espectros UV-Visible de fotocatalizadores basados en triazinas (*izda arriba*) y sus correspondientes gráficos de Tauc (*dcha arriba*). También se muestran las estructuras de los compuestos CTF y Me-CTF usados por comparación (*abajo*).

En el espectro de ^{13}C CP-MAS RMN correspondiente al material TP-CTF (Figura 4.11), se observan señales a 123, 125, 139 y 150 ppm, atribuidas colectivamente a todos los átomos de carbono sp^2 asociados a enlaces aromáticos estructurales. Además, se aprecian desplazamientos químicos correspondientes a los grupos triazina $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ (169 ppm) y a los carbonos tiofénicos (129, 133 y 144 ppm) en el espectro de RMN. También se aprecia la presencia de un pico a 154 ppm, asignado a los enlaces $\text{C}=\text{N}$ imina entre las unidades triazina y bitiofeno, lo que confirma que ha tenido lugar con éxito la condensación amina-aldehído. Por último, se identifica una banda adicional a 115 ppm, donde se esperaría la señal

correspondiente a los grupos C-NH₂ de la triazina. La señal de los grupos -NH₂ remanentes sugiere que, a pesar de la eficiencia en la síntesis, aún existen áreas con defectos estructurales puntuales en la red, lo que podría influir en las propiedades catalíticas del material.

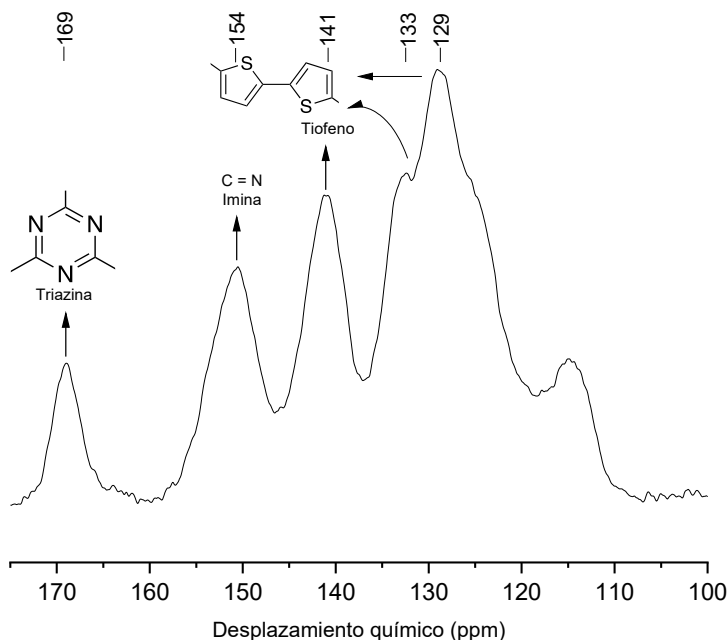


Figura 4.11 Espectro de RMN de sólidos del material TP-CTF.

La estabilidad térmica de los CTFs se estudió mediante análisis termogravimétrico (TG) con flujo de aire, como se muestra en la **Figura 4.12**. En todos los casos, se observó una elevada resistencia térmica hasta aproximadamente los 450 °C, donde empieza la degradación de las unidades orgánicas constituyentes de los materiales. Por tanto, puede asociarse una mayor estabilidad intrínseca de las unidades bencílicas incluidas en la estructura, en comparación con otros materiales tipo COP.

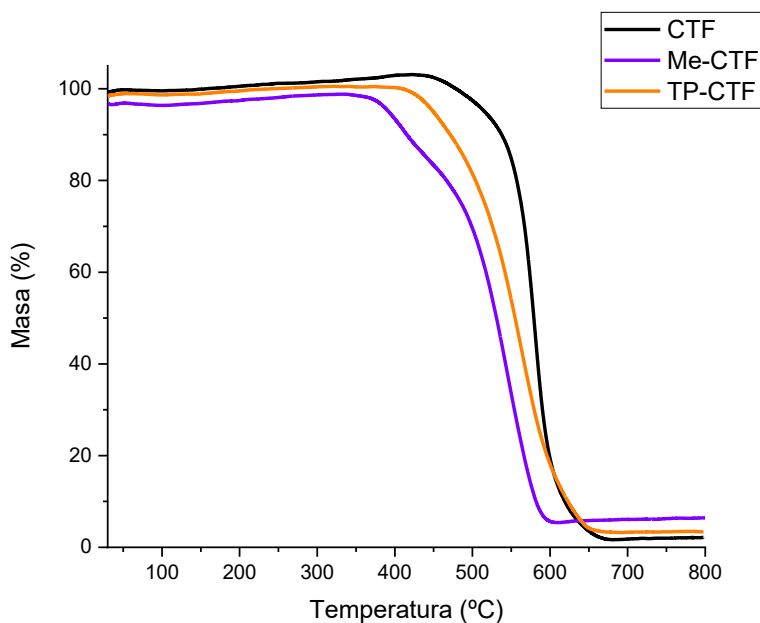


Figura 4.12 Análisis termogravimétrico de los materiales CTFs.

La degradación térmica de los CTFs es un parámetro importante que considerar en su aplicabilidad en diversas reacciones catalíticas y transformaciones orgánicas, ya que es muy recomendable que catalizadores y fotocatalizadores posean una gran resistencia térmica que puede beneficiar su rendimiento en la reacción.

Las propiedades texturales del TP-CTF se exploraron mediante la adsorción física de CO_2 a 0°C hasta 1 bar, como se ilustra en la **Figura 4.13**. Para estimar las áreas superficiales correspondientes, se utilizó la ecuación de Dubinin-Astakov [63] a partir de las isotermas obtenidas. A partir de las capacidades de CO_2 medidas (a 1 bar) se calculó un área superficial de $235\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para TP-CTF. Por ende, la porosidad de este material se considera relativamente baja en comparación con COPs basados en imina tradicionales como el TpPa1-COF[64], que generalmente se sitúan en el rango de $500\text{-}1600\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dependiendo de la temperatura de activación.

Es relevante destacar que TP-CTF no adsorbió una cantidad significativa de N_2 a baja temperatura (77 K) y, por tanto, esta observación sugiere que los CTFs que contienen unidades de tiofeno podrían poseer un alto potencial para la separación selectiva de mezclas de gases, por ejemplo, N_2/CO_2 .

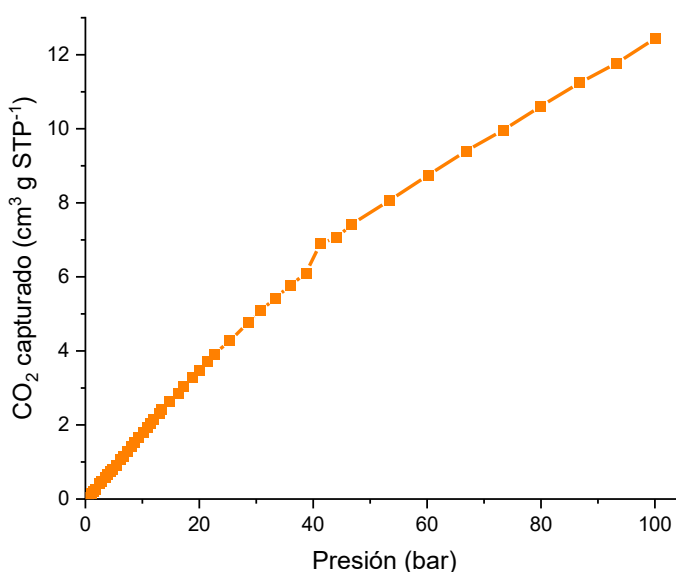


Figura 4.13 Isotherma de adsorción de CO_2 del material TP-CTF a 0 °C y 1 bar.

A pesar de la moderada porosidad, la capacidad de adsorción de CO_2 de TP-CTF es notable, lo que indica que, a pesar de su baja porosidad superficial en comparación con algunos COPs convencionales, posee propiedades adsorbentes valiosas. Esto puede deberse a su estructura molecular única y específica, que podría facilitar la interacción con moléculas de CO_2 . Este descubrimiento sugiere que, aunque la porosidad superficial es una medida importante, la estructura molecular precisa también juega un papel crucial en las propiedades de adsorción de estos materiales porosos. Estos resultados proporcionan una visión prometedora sobre las aplicaciones potenciales de los CTFs, como el TP-CTF, en el ámbito de la adsorción de gases, particularmente en la captura

selectiva de CO₂, un aspecto clave en la investigación fundamental para abordar los desafíos ambientales actuales.

La morfología y microestructura del fotocatalizador preparado se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Las imágenes del material TP-CTF se presentan en la **Figura 4.14**. El sólido muestra una morfología de apilamiento en capas con un tamaño del orden de micras. Uno de los rasgos fundamentales al examinar el material TP-CTF es su morfología de apilamiento en capas, donde las capas individuales se observan superpuestas entre sí. Esta disposición laminar es resultado directo de los enlaces covalentes que conectan las unidades dentro de cada capa, corroborando los resultados obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X (DRX), que crea una estructura única en capas, similar a las páginas de un libro apiladas unas sobre otras.

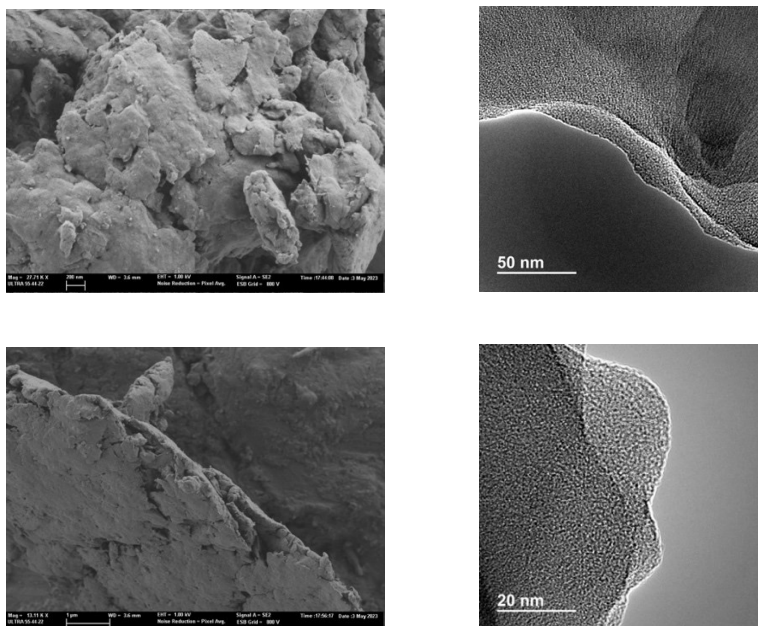


Figura 4.14 Imágenes de SEM y TEM del material TP-CTF.

Adicionalmente, las imágenes de TEM revelan un grado de desorden dentro de la estructura del catalizador TP-CTF, especialmente cuando diferentes capas o secciones se

superponen. Este desorden es consecuencia del intrincado proceso de deposición capa por capa durante la formación del material. A medida que las capas sucesivas se depositan una sobre otras, es posible que no se alineen perfectamente, lo que lleva a variaciones en la disposición de átomos y grupos funcionales. Este desorden estructural puede tener implicaciones importantes en las propiedades del material, incluyendo la adsorción de gases, y la actividad catalítica. Estos hallazgos enfatizan la importancia de comprender la morfología y estructura a nivel nanométrico para optimizar las propiedades y aplicaciones de los materiales CTF.

4.2.3 Acoplamiento oxidativo fotocatalítico de aminas catalizado por el material TP-CTF

Una vez comprobado que habíamos llevado a cabo con éxito la síntesis del material TP-CTF, procedimos a estudiar su actividad fotocatalítica. Para ello consideramos la reacción de homoacoplamiento y acoplamiento cruzado de aminas (**Figura 4.15**) [42]. En particular, teniendo en cuenta la presencia de grupos bitiofeno en la estructura del material, y sus propiedades de absorción de luz en la zona del visible, optamos por llevar a cabo las reacciones a temperatura ambiente y con irradiación de luz visible ($\lambda_{irr} > 420$ nm, como se detalla en la Sección Experimental), empezando en primer lugar por la reacción de homoacoplamiento de bencilamina como reacción modelo.

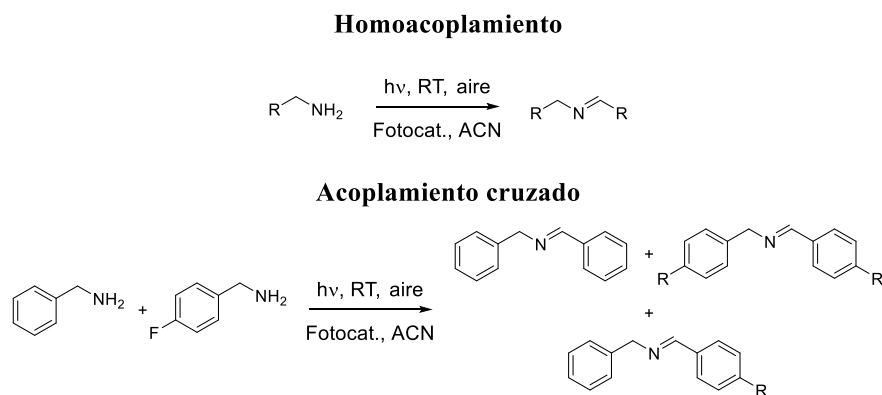


Figura 4.15 Reacciones fotocatalíticas de acoplamiento de aminas

Los resultados obtenidos demostraron que cuando el material TP-CTF se usó como fotocatalizador, se alcanzó una conversión completa de la amina después de 7 h de reacción. Por el contrario, cuando la reacción se llevó a cabo en la oscuridad o en ausencia de fotocatalizador, no se apreció conversión alguna de la bencilamina en ninguno de los casos, lo que demuestra la naturaleza fotocatalítica del proceso. Por una parte, el papel jugado por el fotocatalizador es esencial, ya que esta reacción no es capaz de progresar por vía fotoquímica cuando se irradia la bencilamina en su ausencia. Por otra parte, el proceso de activación del catalizador se ve impedido en ausencia de luz, lo que demuestra que la irradiación con luz visible es imprescindible para iniciar el ciclo catalítico tras la formación de los pares electrón-hueco fotogenerados.

El seguimiento de la reacción mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas demostró que el producto de homoacoplamiento, la *N*-bencilideno bencilamina, fue el único compuesto formado, lo que representa una selectividad completa durante la reacción. La **Figura 4.16** muestra la variación de la conversión de bencilamina con el tiempo de reacción, mientras que los valores de conversión (y selectividad) se muestran en la **Tabla 4.6**.

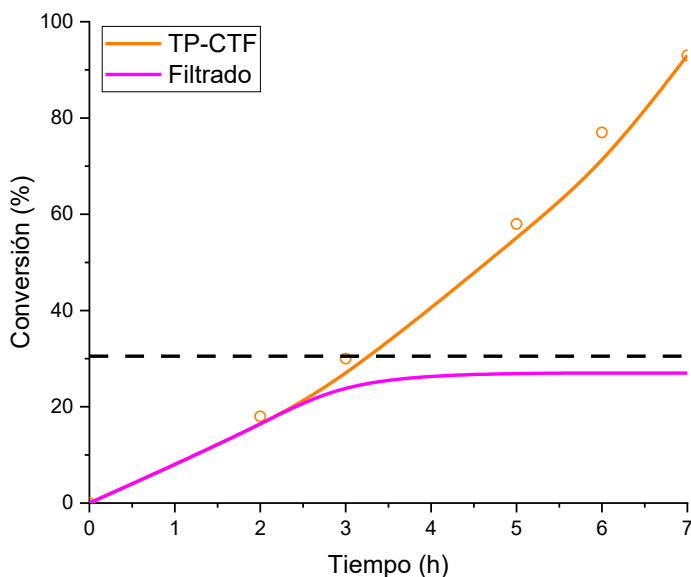


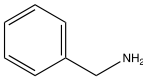
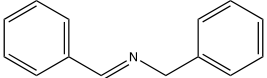
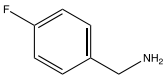
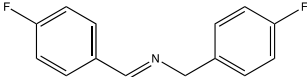
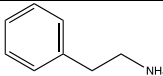
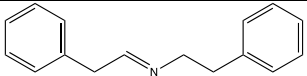
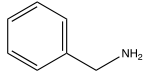
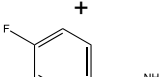
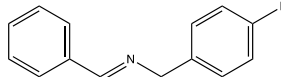
Figura 4.16 Cinética de la reacción de acoplamiento de aminas haciendo uso del fotocatalizador TP-CTF.

El elevado rendimiento obtenido en la reacción de homoacoplamiento de bencilamina se atribuye a la capacidad del TP-CTF para absorber de forma eficiente la luz en la región visible, gracias a su bajo valor de *bandgap* de 2,1 eV, según se determinó a partir de los estudios de absorción de luz UV-Vis (**Figura 4.10**).

Es interesante destacar que los resultados conseguidos con el TP-CTF superan a los obtenidos con otros compuestos de triazina, como CTF y Me-CTF: 52 y 30 % de conversión de bencilamina tras 7 horas de irradiación, respectivamente (ver **Tabla 4.6**). Probablemente, esta menor actividad es debida a que estos compuestos carecen de los grupos bitiofeno y, por tanto, no son capaces de absorber la luz de forma tan eficiente en el rango del visible. A pesar de ello, estos compuestos sin bitiofeno también mostraron un cierto potencial en la reacción fotocatalítica, que deriva de las propiedades intrínsecas de los anillos de triazina en sus estructuras. Por tanto, la incorporación de unidades bitiofeno en TP-CTF claramente

aumenta la actividad fotocatalítica del material, pero no es el único factor.

Tabla 4.6 Resultados fotocatalíticos obtenidos en la reacción de acoplamiento de aminas.

Material	Sustrato	Producto	Conv.(%)	Sel.(%)
Blanco			0	0
TP-CTF			100	100
TP-CTF ^b			0	0
CTF			52	100
Me-CTF			30	100
TP-CTF			100	100
TP-CTF			100	100
TP-CTF	 + 		100	59

^a Condiciones de reacción: Amina (1.0 mmol), acetonitrilo (2 mL) y fotocatalizador (15 mg), atmósfera de aire, temperatura ambiente, luz visible ($\lambda_{\text{irr}} > 420$ nm), 7 h de reacción. ^b Igual que el experimento anterior, pero en ausencia de luz.

Motivados por los excelentes resultados obtenidos con el TP-CTF, llevamos a cabo una investigación más amplia para determinar el potencial de este material como fotocatalizador para el homoacoplamiento y acoplamiento cruzado aeróbicos de diversos sustratos derivados de la bencilamina bajo irradiación con luz visible. Así, cuando la bencilamina se substituyó por 4-fluorobencilamina o fenetilamina, también se obtuvo conversión completa y selectividad total hacia la correspondiente imina tras 7 h de irradiación (ver **Tabla 4.6**).

También se obtuvo conversión completa en el caso del acoplamiento cruzado entre bencilamina y 4-fluorobencilamina tras 7 horas de irradiación con luz visible. En este caso, la selectividad hacia el producto de acoplamiento cruzado fue del 59 %. Puesto que la reacción fotoquímica tiene lugar en un espacio confinado, dentro de los poros del material TP-CTF,

la distribución de productos obtenida nos permite determinar cuál es el denominado efecto cavidad (o *cage effect*), *EC*, impuesto por el fotocatalizador para esta reacción [65]. Así, consideremos una reacción de acoplamiento cualquiera, del tipo



donde *AA* y *BB* corresponden a los dos productos de homoacoplamiento, y *AB* al producto de acoplamiento cruzado. En el caso límite en que sólo se forme el producto *AB* se denomina *EC* positivo, mientras que, si los únicos productos formados son los de homoacoplamiento *AA* y *BB*, se denomina *EC* negativo. Si por el contrario se obtiene una distribución estadística de productos *AA*, *AB* y *BB* en una proporción 25:50:25; es decir, el acoplamiento se produce al azar, en ese caso se denomina *EC* es nulo. Es decir, cuando la reacción tiene lugar en disolución y si ningún efecto cavidad impuesto por la superficie del fotocatalizador, cabría esperar una distribución estadística de productos, con una selectividad hacia el producto de acoplamiento cruzado del 50%. En el caso más general, el valor de *EC* puede calcularse simplemente como:

$$EC = \frac{AB - (AA + BB)}{AA + BB + AB}$$

En el caso del TP-CTF, la selectividad obtenida fue del 59%, lo que corresponde a un valor de *EC* = 18%. El valor de *EC* obtenido es relativamente bajo, debido al gran diámetro de los poros del TP-CTF respecto a las dimensiones de los reactivos y productos de la reacción de acoplamiento estudiada. Sin embargo, representa un valor interesante del partida que se podría mejorar a través de modificaciones químicas apropiadas de los monómeros que forman el material. En cualquier caso, las medidas preliminares presentadas en este capítulo demuestran que el acoplamiento aeróbico fotoquímico de aminas proporciona una ruta interesante para la preparación de iminas no simétricas con rendimientos razonablemente buenos.

Uno de los aspectos más notables del material TP-CTF como fotocatalizador fue su elevada estabilidad y reciclabilidad, que aporta propiedades críticas que mejoran su uso potencial en procesos fotocatalíticos de interés. Así, el material TP-CTF se utilizó en sucesivos ciclos fotocatalíticos de acoplamiento de bencilamina. Tras cada uso, el sólido se recuperó por filtración, se lavó con acetonitrilo y secó a 100°C antes del ciclo siguiente. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 4.17**. Pudimos comprobar de esta forma que el material mantuvo una conversión final constante del 95 % tras 7 horas de irradiación y una selectividad total hacia la correspondiente imina tras al menos 8 ciclos catalíticos. Además, la conversión parcial tras 3 horas de irradiación también se mantuvo constante alrededor del 30% durante todos los ciclos, lo que indica que el fotocatalizador no muestra signos de envenenamiento, lo que se evidenciaría por una disminución de la velocidad de reacción a tiempos cortos. Este comportamiento resalta la robustez y durabilidad del material TP-CTF como fotocatalizador heterogéneo, sugiriendo su idoneidad para aplicaciones industriales de largo plazo en el acoplamiento oxidativo aeróbico de aminas.

La evaluación de su estabilidad se llevó a cabo mediante análisis detallados del catalizador tras su uso, incluyendo difracción de rayos X y análisis elemental. Aunque tras el primer ciclo catalítico se observó una leve disminución en la intensidad de los picos característicos en el difractograma de rayos X (ver **Figura A2.10** en los Anexos), este cambio no comprometió la integridad estructural semicristalina del catalizador. Estos resultados indican que, a pesar de transcurrir ocho ciclos catalíticos repetitivos, en la estructura del material se produce algunos ligeros cambios estructurales que no afectan a su actividad (**Figura 4.17**).

Los análisis elementales, centrándose en las relaciones molares de carbono-azufre (C:S) y carbono-nitrógeno (C:N), corroboraron la estabilidad química del material TP-CTF (**Tabla A2.2** en los Anexos). Las relaciones iniciales se mantuvieron constantes, destacando la resistencia del material frente a los desafíos químicos inherentes a la reacción catalítica.

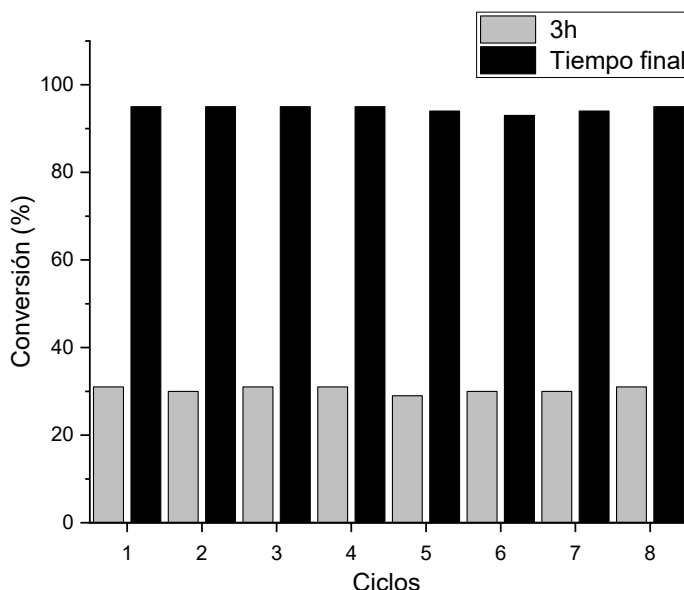


Figura 4.17 Reuso del fotocatalizador TP-CTF en la reacción de acoplamiento de bencilamina a 3 horas y tiempo final (7 horas).

Para demostrar la naturaleza heterogénea del proceso fotocatalítico, se realizó un experimento de filtrado en caliente, basado en separar el catalizador de la mezcla reactiva a la misma temperatura de reacción (sin permitir que se enfríe la mezcla) cuando sólo se ha alcanzado una conversión parcial, y analizar la evolución de la misma en el filtrado, sin el catalizador presente. Así, se observó que mientras el fotocatalizador se encontraba presente en el medio, la reacción fotocatalítica progresaba normalmente. Sin embargo, una vez que el catalizador fue separado de la mezcla reactiva mediante filtración, la conversión dejó de aumentar, como se muestra en la **Figura 4.16** (línea rosa).

Por otra parte, el análisis elemental del filtrado tras el experimento de filtración en caliente reveló la ausencia de azufre. Este resultado es especialmente significativo, ya que indica que no se lixiviaron centros activos del catalizador hacia la solución reactiva durante el curso de la reacción. Estos

resultados nos informan acerca de la capacidad para mantener la integridad estructural y química del catalizador a lo largo del proceso catalítico. Además, este hallazgo proporciona grandes evidencias que respaldan la naturaleza heterogénea del sistema catalítico [66–70]. La ausencia de lixiviación y la estructura estable del catalizador refuerzan aún más el argumento de que TP-CTF es un fotocatalizador eficiente y duradero, capaz de impulsar la reacción sin ser consumido o comprometido en el proceso.

Tabla 4.7 Estudio comparativo en la reacción de acoplamiento oxidativo de bencilamina.

Núm	Catalizador	Longitud de onda (nm)	Tiempo (h)	Atmósfera	T (°C)	Conversión (%)
1	COF-TpPa[71]	420	8	O ₂	T.A.	> 99
2	COF-LZU1[71]	420	8	O ₂	T.A.	> 99
3	TpTAB-COF[72]	> 420	6	O ₂	40	98,2
4	TpTAB-(OH) ₂ [72]	> 420	6	O ₂	40	86
5	TpBD(CH ₃) ₂ [72]	> 420	6	O ₂	40	89,3
6	Blanco	Visible (420< λ <700)	7	aire	T.A.	0
7	TP-CTF	Visible (420< λ <700)	7	aire	T.A.	> 99

T.A.= Temperatura ambiente

Además, con el objetivo de determinar la potencial actividad fotocatalítica del material TP-CTF sintetizado, se llevó a cabo un estudio comparativo con otros materiales catalíticamente activos en la reacción de oxidación fotocatalítica de bencilamina, los cuales se muestran en la **Tabla 4.7**. Wu et al. [71] sintetizaron los materiales COF-TpPa y COF-LZU1, dos redes orgánicas covalentes basadas en enlaces ketoenamina e imina respectivamente, las cuales han sido utilizadas como fotocatalizadores eficientes en presencia de luz visible y atmósfera de oxígeno (O₂), alcanzado conversiones más allá del 99 % en 8 horas. Por otro lado, Chu et al. [72] evaluaron la fotoactividad de otras redes orgánicas covalentes basadas en

ketoenamina como la TpTAB-COF, TpTAB(OH)₂ y TpBD(CH₃)₂ en la oxidación termoasistida de bencilamina. En este caso, observaron que el incremento de la temperatura en la reacción estudiada favoreció la conversión de bencilamina en un menor tiempo de reacción bajo condiciones oxidativas. No obstante, la presente tesis doctoral ha demostrado la eficacia del material TP-CTF, una red orgánica covalente basada en subunidades de tiofeno y triazina, en condiciones oxidativas suaves (atmósfera de aire), obteniendo valores de conversión superiores al 99 % en 7 horas, mientras que cuando se lleva a cabo el blanco de reacción en ausencia de catalizador no se obtiene producto alguno.

Mecanismo de reacción propuesto

Para entender el mecanismo de reacción del acoplamiento oxidativo de bencilamina, es necesario repasar una serie de pasos clave que han sido objeto de investigación. Sun et al. [73] propusieron que la oxidación de la bencilamina puede ocurrir a través de la oxidación de una molécula de bencilamina a benzaldehído (**Figura 4.17**). Este paso es crucial, ya que es aquí donde el fotocatalizador exhibe su actividad al convertir O₂ en un anión radical O₂^{•-}. Posteriormente, el benzaldehído generado experimenta un ataque nucleofílico por una segunda molécula de bencilamina. A continuación, el zwitterión formado experimenta una transferencia intramolecular de protones con la formación del intermedio hemiaminal o carbinolamina (indicado como **CA** en la **Figura 4.18**), dando lugar a la imina final.

Recientemente, Vitillo et al. [47] estudiaron el último paso de reacción indicado en la **Figura 4.18** mediante métodos de cálculo *ab initio* a nivel M06/6-311++G(3df,2p). Estos autores concluyeron que la transferencia protónica intramolecular está mediada por la presencia de moléculas de agua, ya que el anillo de cuatro eslabones formado en el estado de transición (estructura **TS** en la **Figura 4.18**) está caracterizado por una alta energía de formación de 206 kJ mol⁻¹ en estado anhidro. Esta energía de activación se reduce significativamente cuando en el cálculo se considera la presencia de una o dos moléculas de agua, al reemplazar el anillo de cuatro miembros

del estado de transición por anillos de seis u ocho miembros, respectivamente. Este cambio va acompañado de una disminución significativa en la energía de activación: 112 y 88 kJ mol⁻¹, respectivamente para una y dos moléculas de agua.

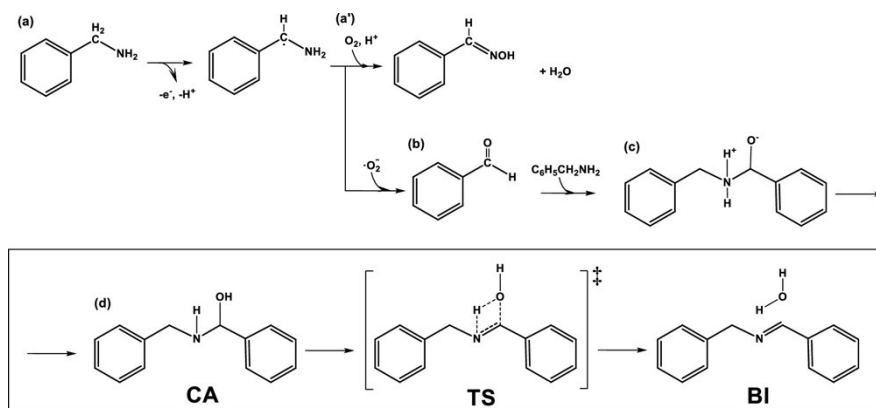


Figura 4.18 Mecanismo del acoplamiento oxidativo de bencilamina. Reproducido con permiso de la referencia [47]. Copyright (2020) Journal of Physical Chemistry.

Es importante destacar que la secuencia exacta de estos pasos puede variar según factores como el pH y el medio de reacción. La complejidad del proceso y la posible influencia de diversos factores resaltan la necesidad de investigaciones adicionales para una comprensión más completa del mecanismo de reacción en estos acoplamientos oxidativos. Las implicaciones de este mecanismo son fundamentales tanto para la síntesis eficiente de iminas como para el diseño y la optimización de catalizadores heterogéneos.

4.2.4 Actividad fotocatalítica en la oxidación de tioles aromáticos del material TP-CTF

Motivados por los resultados prometedores obtenidos anteriormente en la reacción del acoplamiento oxidativo de aminas bencílicas, la investigación de esta tesis doctoral se dirigió a estudiar más allá, la actividad fotocatalítica del material TP-CTF en la oxidación de tioles aromáticos, una reacción que presenta actualmente grandes desafíos para desarrollar procesos catalíticos más verdes y eficientes para la síntesis de disulfuros y sulfóxidos, compuestos con

aplicaciones de gran interés en la industria farmacéutica y química.

Teniendo en consideración las nuevas reacciones de estudio propuestas, Mohamed et al. [74] sintetizaron polímeros microporosos conjugados (CMPs por sus siglas en inglés) que incorporan enlaces tiazol estructurales, conocidos por sus propiedades electrónicas y su estabilidad, para probar su eficacia como fotocatalizadores. Utilizando estos CMPs, los autores exploraron la fotooxidación de tioles aromáticos a sulfóxidos en presencia de aire como oxidante y luz azul como fuente de energía, resultando que los CMPs con enlaces tiazol exhiben una excelente actividad fotocatalítica, facilitando la transferencia de electrones durante la oxidación.

En este caso, la fotooxidación del tioanisol o sus derivados a sulfóxido es un proceso que combina aspectos de química orgánica y fotocatálisis, en el que intervienen transformaciones químicas y físicas con la absorción de luz y la generación de especies reactivas bajo condiciones atmosféricas, es decir en presencia de oxígeno. Gracias a ello, otros investigadores como Liu et al. [75], Wang et al. [76] y Fuerte-Díez et al. [29] han descrito como catalizadores de naturaleza distinta pueden influir eficientemente en la excitación electrónica necesaria para llevar a cabo la reacción de oxidación de tioanisol previamente mencionada. Para ello, la reacción comienza con la absorción de fotones por el catalizador en presencia de luz, los que debido a sus extensas redes conjugadas permiten transiciones electrónicas más eficientes. Esto implica almacenar la energía necesaria para superar las barreras energéticas de las reacciones químicas subsecuentes. Desde el estado excitado, los electrones pueden ser transferidos al oxígeno molecular presente en el medio, reduciéndolo y formando especies de mayor reactividad como el superóxido (O_2^-) capaz de interactuar con el azufre del tioanisol, iniciando la reacción de oxidación.

De este modo, y tal como se describe en la **Figura 4.19**, el superóxido ataca el átomo de azufre, formando un enlace covalente con el oxígeno y resultando a la formación de un

grupo sulfóxido favorecida por el estado excitado del catalizador y la reactividad previa del oxígeno.

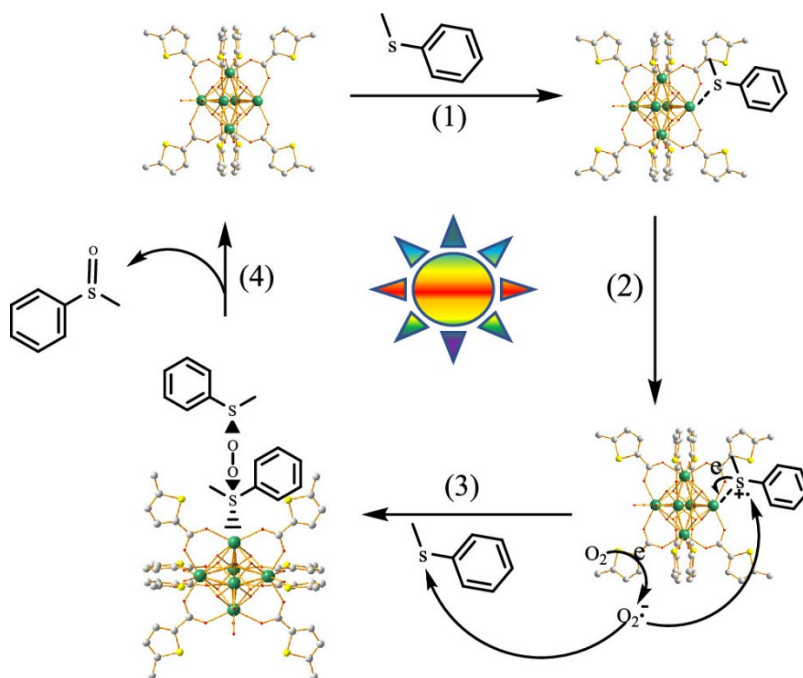


Figura 4.19 Mecanismo fotocatalítico para la formación de sulfóxido a partir de tioanisol. Reproducido con permiso de la referencia [75]. Copyright (2020) Journal of American Chemical Society.

Así, en este apartado, se procedió a realizar experimentos fotocatalíticos en la reacción de oxidación selectiva de tioles aromáticos haciendo uso del material TP-CTF en ACN y bajo condiciones suaves de reacción (temperatura ambiente, aire y luz UV). La reacción general de la reacción catalítica mencionada se muestra a continuación en la **Figura 4.20**:

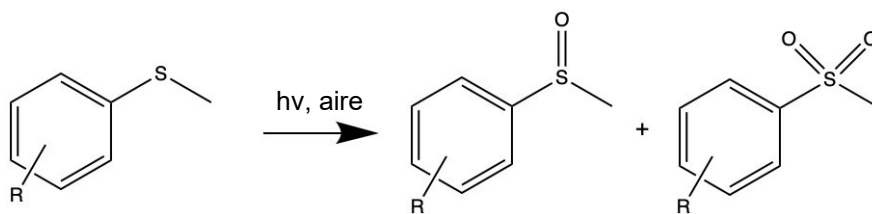
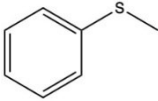
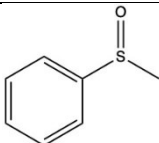
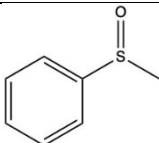
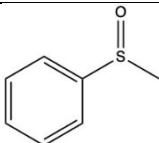
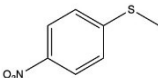
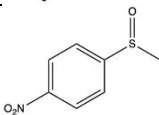
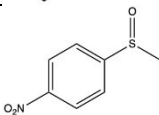
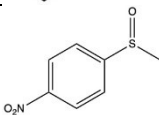


Figura 4.20 Reacción de fotooxidación de tioles aromáticos bajo condiciones atmosféricas e irradiación.

En este caso, el material TP-CTF fue empleado como un fotocatalizador eficiente en la oxidación selectiva de tioles aromáticos a sulfoxidos. Para esta reacción, se seleccionaron tioanisol y 4-nitrotioanisol como sustratos de estudio, observando una selectividad claramente definida hacia la formación de sulfoxidos, sin detectar la presencia de sulfonas, tal como se muestra en la **Tabla 4.8**. Las reacciones se llevaron a cabo en ACN utilizando aire como agente oxidante y luz UV como fuente de energía, logrando conversiones del 86 % y 92 %, respectivamente, en tiempos de reacción de 7 y 10 horas.

Tabla 4.8 Resultados fotocatalíticos obtenidos en la reacción de fotooxidación de tioles aromáticos.

Material	Sustrato	Producto	Conv.(%)	Sel.(%)
Blanco			0	0
TP-CTF			86	100
TP-CTF ^b			0	0
Blanco			0	0
TP-CTF			92 ^c	100
TP-CTF ^b			0	0

^a Condiciones de reacción: Tiol (0,2 mmol), acetonitrilo (2 mL) y fotocatalizador (15 mg), atmósfera de aire, temperatura ambiente, luz UV ($\lambda_{irr} > 254$ nm), 7 h de reacción. ^b Igual que el experimento anterior, pero en ausencia de luz. ^c Conversión a 10 h de reacción.

Adicionalmente, las pruebas realizadas en ausencia de catalizador (blanco) y en condiciones oscuras (sin exposición a luz) no resultaron en ninguna conversión de los reactivos, lo que indica que tanto el material TP-CTF como la luz UV son indispensables para activar y promover la oxidación selectiva de los tioles aromáticos a sulfóxidos. Simultáneamente en este estudio, se llevó a cabo un análisis cinético de las reacciones de fotooxidación, donde la **Figura 4.21** muestra las curvas de conversión para cada uno de los sustratos empleados: la gráfica de color naranja representa la conversión para el tioanisol, mientras que la gráfica de color azul lo representa para el 4-nitroanisol.

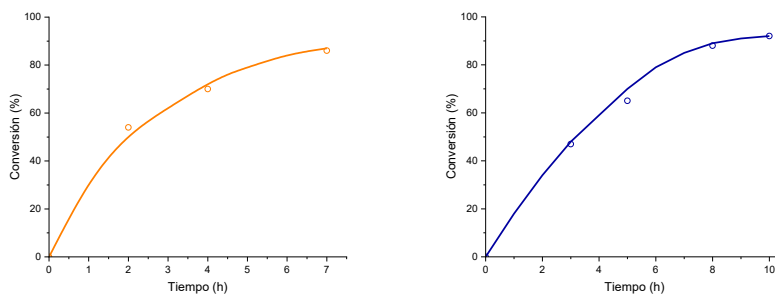


Figura 4.21 Cinética de las reacciones de fotooxidación haciendo uso del material TP-CTF como fotocatalizador: tianisol (izda.) y 4-nitrotianisol (dcha.).

Ambas gráficas demuestran que la reacción sigue una cinética de primer orden, donde la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de sustrato disponible. Esto implica que el material TP-CTF presente una elevada selectividad hacia la formación de sulfóxidos como único producto de reacción, tal y como previamente se pudo observar en la **Tabla 4.8**. La comparación entre las dos reacciones indica que, a pesar de las diferencias en los tiempos de reacción, el material TP-CTF mantiene una alta eficiencia catalítica y selectividad para ambos sustratos, independientemente de las diferencias estructurales en los grupos terminales, es decir que la reactividad del material TP-CTF no se ve significativamente influenciada por las variaciones en la electrónica de los sustratos aromáticos, como la presencia o ausencia de un grupo nitro.

4.3 Conclusiones

Durante este estudio, se evaluaron diferentes métodos de síntesis y se investigó la influencia de diversos parámetros de síntesis, como la temperatura, el tiempo de reacción, y la elección de disolventes, con el objetivo de mejorar la cristalinidad y la actividad catalítica del material TP-CTF. Los resultados indicaron las condiciones óptimas, particularmente a altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados en un sistema Schlenk, favoreciendo la formación de estructuras

semicristalinas y, contribuyendo significativamente a la mejora del rendimiento catalítico.

La caracterización detallada del fotocatalizador TP-CTF mediante técnicas como FT-IR, RMN, SEM, y TEM ha proporcionado una comprensión profunda de su estructura y morfología. En los resultados destacan la presencia de enlaces imina y triazina, así como una morfología laminar única. Experimentos de adsorción de CO₂ indican propiedades adsorbentes y porosidad prometedoras, y la estabilidad estructural es respaldada por el análisis de difracción de rayos X y elemental, confirmando una ligera pérdida de cristalinidad en el material TP-CTF tras someterse a varios ciclos catalíticos.

La presencia estratégica de unidades de tiofeno en la estructura de TP-CTF ha demostrado ser un factor clave para mejorar su actividad fotocatalítica en comparación con compuestos sin estas unidades. Las subunidades de tiofeno facilitan la absorción de luz visible y la generación de especies reactivas de oxígeno, lo que resulta de gran importancia para la eficacia en reacciones de oxidación, abriendo una vía para mejorar las propiedades en el diseño catalizadores avanzados. La versatilidad estructural del material TP-CTF, combinada con su capacidad precisa de diseño, destaca su potencial en aplicaciones catalíticas diversas como los acoplamientos oxidativos de aminas y las reacciones de fotooxidación, confirmando la alta eficiencia y selectividad del material TP-CTF como fotocatalizador. En conjunto, los resultados obtenidos en este trabajo proporcionan una base sólida para futuras investigaciones que busquen optimizar el rendimiento del TP-CTF, profundizar en la comprensión de los mecanismos de reacción y explorar nuevas aplicaciones catalíticas. La capacidad del TP-CTF para operar eficazmente en diferentes reacciones fotocatalíticas, junto con su robustez estructural y eficiencia, lo posicionan como un material de gran valor para el desarrollo de tecnologías catalíticas sostenibles y avanzadas.

4.4 Referencias

1. Yadav, D. Mater. Chem. Front. Recent Advances in the Design, Synthesis and Catalytic Applications of Triazine-Based Covalent Organic Polymers. **2022**, 1574–1605.
2. Krishnaraj, C.; Jena, H.S.; Leus, K.; Van Der Voort, P. Covalent Triazine Frameworks-a Sustainable Perspective. *Green Chem.* **2020**, 22, 1038–1071.
3. Zhang, T.; Xing, G.; Chen, W.; Chen, L. Porous Organic Polymers: A Promising Platform for Efficient Photocatalysis. Mater. Chem. Front. **2020**, 332–353, doi:10.1039/c9qm00633h.
4. Ji, G.; Zhao, Y.; Liu, Z. Green Chem. Eng. Design of Porous Organic Polymer Catalysts for Transformation of Carbon Dioxide. *Green Chem. Eng.* **2022**, 3, 96–110.
5. Liu, X.; Feng, L.; Li, Y.; Xia, T.; Sui, Z.; Chen, Q.; Covalent Organic Frameworks Composites Containing Bipyridine Metal Complex for Oxygen Evolution and Methane Conversion, *Molecules* **2022**, 27, 5193.
6. Zha, X.; Zhao, X.; Webb, E.; Khan, S.U.; Wang, Y.; Beyond Pristine Metal – Organic Frameworks: Preparation of Hollow MOFs and Their Composites for Catalysis, Sensing, and Adsorption Removal Applications, *Molecules* **2023**, 28, 144.
7. Tian, P.; Ai, Z.; Hu, H.; Wang, M.; Li, Y.; Gao, X.; Qian, J.; Su, X. Synthesis of Electron-Rich Porous Organic Polymers via Schiff-Base Chemistry for Efficient Iodine Capture. *Molecules* **2022**, 27, 5161.
8. Chen, M.; Zhang, J.; Liu, C.; Li, H.; Yang, H.; Feng, Y.; Zhang, B. Construction of Pyridine-Based Chiral Ionic Covalent Organic Frameworks as a Heterogeneous Catalyst for Promoting Asymmetric Henry Reactions. *Org Lett* **2021**, 23, 1748–1752.
9. Guo, J.; Jiang, D. Covalent Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis: Principle, Current Status, and Challenges. *ACS Cent Sci* **2020**, 6, 869–879.
10. Zhang, J.; Cao, Y.; Liu, W.; Cao, T.; Qian, J.; Wang, J.; Yao, X.; Iqbal, A.; Qin, W. Structural Engineering of Covalent Organic Frameworks Comprising Two Electron Acceptors

- Improves Photocatalytic Performance. *ChemSusChem* **2022**, *15*, e202101510.
11. Ma, S.; Li, Z.; Jia, J.; Zhang, Z.; Xia, H.; Li, H.; Chen, X.; Xu, Y.; Liu, X. Amide-Linked Covalent Organic Frameworks as Efficient Heterogeneous Photocatalysts in Water. *Chinese J. Catal.* **2021**, *42*, 2010–2019.
 12. Cui, Y.; Du, J.; Liu, Y.; Yu, Y.; Wang, S.; Pang, H.; Liang, Z.; Yu, J. Design and synthesis of a multifunctional porous N-rich polymer containing s-triazine and Tröger's base for CO₂ adsorption, catalysis and sensing. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 2643–2649.
 13. López-Magano, A.; Jiménez-Almarza, A.; Alemán, J.; Mas-Ballesté, R.; Metal–Organic Frameworks (MOFs) and Covalent Organic Frameworks (COFs) Applied to Photocatalytic Organic Transformations. *Catalysts* **2020**, *10*, 720.
 14. Sönmez, T.; Belthle, K.S.; Iemhoff, A.; Uecker, J.; Artz, J.; Bisswanger, T.; Stampfer, C.; Hamzah, H.H.; Nicolae, S.A.; Titirici, M.M.; et al. Metal Free-Covalent Triazine Frameworks as Oxygen Reduction Reaction Catalysts - Structure-Electrochemical Activity Relationship. *Catal Sci Technol* **2021**, *11*, 6191–6204.
 15. Yang, Y.; Niu, H.; Xu, L.; Zhang, H.; Cai, Y. Triazine Functionalized Fully Conjugated Covalent Organic Framework for Efficient Photocatalysis. *Appl Catal B* **2020**, *269*, 118799.
 16. Saputra, E.; Wahyu Nugraha, M.; Aditya Prawiranegara, B.; Soraya Sambudi, N.; Oh, W. Da; Peng, W.; Sugesti, H.; Setia Utama, P. Synergistic Copper-Modified Covalent Triazine Framework for Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant. *Environ Nanotechnol Monit Manag* **2023**, *19*, 100774.
 17. Qian, Z.; Wang, Z.J.; Zhang, K.A.I. Covalent Triazine Frameworks as Emerging Heterogeneous Photocatalysts. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 1909–1926.
 18. Liu, M.; Guo, L.; Jin, S.; Tan, B. Covalent Triazine Frameworks: Synthesis and Applications. *J Mater Chem A Mater* **2019**, *7*, 5153–5172.

19. Liao, L.; Li, M.; Yin, Y.; Chen, J.; Zhong, Q.; Du, R.; Liu, S.; He, Y.; Fu, W.; Zeng, F. Advances in the Synthesis of Covalent Triazine Frameworks. *ACS Omega* **2023**, *8*, 4527–4542.
20. Han, X.; Dong, Y.Y.; Zhao, J.; Ming, S.; Xie, Y. Construction of Ternary Z-Scheme Covalent Triazine Framework@Au@TiO₂ for Enhanced Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution Activity. *Int J Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 18334–18346.
21. Vijayakrishnan, S.; Ward, J.W.; Cooper, A.I. Discovery of a Covalent Triazine Framework Photocatalyst for Visible-Light-Driven Chemical Synthesis Using High-Throughput Screening. *ACS Catal* **2022**, *12*, 10057–10064.
22. Bhadra, M.; Kandambeth, S.; Sahoo, M.K.; Addicoat, M.; Balaraman, E.; Banerjee, R. Triazine Functionalized Porous Covalent Organic Framework for Photo-Organocatalytic E- Z Isomerization of Olefins. *J Am Chem Soc* **2019**, *141*, 6152–6156.
23. Sun, R.; Tan, B. Covalent Triazine Frameworks (CTFs) for Photocatalytic Applications. *Chem Res Chin Univ* **2022**, *38*, 310–324.
24. Abednatanzi, S.; Gohari Derakhshandeh, P.; Dalapati, S.; Veerapandian, S.K.P.; Froissart, A.C.; Epping, J.D.; Morent, R.; De Geyter, N.; Van Der Voort, P. Metal-Free Chemoselective Reduction of Nitroarenes Catalyzed by Covalent Triazine Frameworks: The Role of Embedded Heteroatoms. *ACS Appl Mater Interfaces* **2022**, *14*, 15287–15297.
25. Zhao, L.; Shi, S.; Liu, M.; Zhu, G.; Wang, M.; Du, W.; Gao, J.; Xu, J. Covalent Triazine Framework Catalytic Oxidative Cleavage of Lignin Models and Organosolv Lignin. *Green Chem.* **2018**, *20*, 1270–1279.
26. Alemán, J.; Mas-Ballesté, R. Photocatalytic Oxidation Reactions Mediated by Covalent Organic Frameworks and Related Extended Organic Materials. *Front. Chem.* **2021**, *9*, 708312.
27. Li, Z.; Zhi, Y.; Shao, P.; Xia, H.; Li, G.; Feng, X.; Chen, X.; Shi, Z.; Liu, X. Covalent Organic Framework as an Efficient, Metal-Free, Heterogeneous Photocatalyst for Organic

- Transformations under Visible Light. *Appl Catal B* **2019**, *245*, 334–342.
28. Li, Z.; Wang, J. ao; Ma, S.; Zhang, Z.; Zhi, Y.; Zhang, F.; Xia, H.; Henkelman, G.; Liu, X. 2D Covalent Organic Frameworks for Photosynthesis of α -Trifluoromethylated Ketones from Aromatic Alkenes. *Appl Catal B* **2022**, *310*, 121335.
 29. Fuerte-Díez, B.; Valverde-González, A.; Pintado-Sierra, M.; Díaz, U.; Sánchez, F.; Maya, E.M.; Iglesias, M. Phenyl Extended Naphthalene-Based Covalent Triazine Frameworks as Versatile Metal-Free Heterogeneous Photocatalysts. *Solar RRL* **2022**, *6*, 2100848.
 30. Martín, R. Benzothiadiazole and Thiophene Derivatives in Organic Photonics and Photocatalysis. Computational Study of Carbon. Universidad de Castilla-La Mancha **2020**.
 31. Meng, L.; Fujikawa, T.; Kuwayama, M.; Segawa, Y.; Itami, K. Thiophene-Fused π -Systems from Diarylacetylenes and Elemental Sulfur. *J Am Chem Soc* **2016**, *138*, 10351–10355.
 32. Barbarella, G.; Zangoli, M.; Di Maria, F. Synthesis and Applications of Thiophene Derivatives as Organic Materials. *Adv Heterocycl Chem* **2017**, *123*, 105–167.
 33. Puthiaraj, P.; Lee, Y.R.; Zhang, S.; Ahn, W.S. Triazine-Based Covalent Organic Polymers: Design, Synthesis and Applications in Heterogeneous Catalysis. *J Mater Chem A Mater* **2016**, *4*, 16288–16311.
 34. Tahir, N.; Krishnaraj, C.; Leus, K.; Van Der Voort, P. Development of Covalent Triazine Frameworks as Heterogeneous Catalytic Supports. *Polymers* **2019**, *11*, 1326.
 35. Yang, Q.; Luo, M.; Liu, K.; Cao, H.; Yan, H. Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Applications. *Appl Catal B* **2020**, *276*, 119174.
 36. Caballero, R.; Cohen, B.; Gutiérrez, M. Thiophene-based Covalent Organic Frameworks: Synthesis, Photophysics and Light-driven Applications. *Molecules* **2021**, *26*, 7666.
 37. Liu, M.; Yao, C.; Liu, C.; Xu, Y. Thiophene-Based Porous Organic Networks for Volatile Iodine Capture and Effectively Detection of Mercury Ion. *Sci Rep* **2018**, 1–8.
 38. An, W.K.; Zheng, S.J.; Du, Y.N.; Ding, S.Y.; Li, Z.J.; Jiang, S.; Qin, Y.; Liu, X.; Wei, P.F.; Cao, Z.Q.; Song, M.; Pan, Z.

- Thiophene-Embedded Conjugated Microporous Polymers for Photocatalysis. *Catal Sci Technol* **2020**, *10*, 5171–5180.
39. Yadav, D.; Awasthi, S.K. An unsymmetrical covalent organic polymer for catalytic amide synthesis. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 179–186.
 40. Zhi, Y.; Li, Z.; Feng, X.; Xia, H.; Zhang, Y.; Shi, Z.; Mu, Y.; Liu, X. Covalent Organic Frameworks as Metal-Free Heterogeneous Photocatalysts for Organic Transformations. *J Mater Chem A Mater* **2017**, *5*, 22933–22938.
 41. Ahmed, I.; Yu, K.; Puthiaraj, P.; Ahn, W.S. Metal-Free Oxidative Desulfurization over a Microporous Triazine Polymer Catalyst under Ambient Conditions. *Fuel Process. Technol.* **2020**, *207*, 106469.
 42. Abednatanzi, S.; Derakhshandeh, P.G.; Leus, K.; Vrielinck, H.; Callens, F.; Schmidt, J.; Savateev, A.; Voort, P. Van Der Metal-Free Activation of Molecular Oxygen by Covalent Triazine Frameworks for Selective Aerobic Oxidation. *Sci. Adv.* **2020**, 1–11.
 43. Jiménez-Almarza, A.; López-Magano, A.; Marzo, L.; Cabrera, S.; Mas-Ballesté, R.; Alemán, J. Imine-Based Covalent Organic Frameworks as Photocatalysts for Metal Free Oxidation Processes under Visible Light Conditions. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 4916–4922.
 44. Chen, B.; Wang, L.; Dai, W.; Shang, S.; Lv, Y.; Gao, S. Metal-Free and Solvent-Free Oxidative Coupling of Amines to Imines with Mesoporous Carbon from Macrocyclic Compounds. *ACS Catal* **2015**, *5*, 2788–2794.
 45. Liu, L.; Zhang, S.; Fu, X.; Yan, C.H. Metal-Free Aerobic Oxidative Coupling of Amines to Imines. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10148–10150.
 46. Zheng, H.; Shi, S.; Wang, X.; Zhao, L.; Zhu, G.; Liu, M.; Gao, J.; Xu, J. Covalent Triazine Frameworks as Metal Free Catalysts for the Oxidative Coupling of Amines to Imines. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 5073–5080.
 47. Vitillo, J.G.; Presti, D.; Luz, I.; Llabrés I Xamena, F.X.; Bordiga, S. Visible-Light-Driven Photocatalytic Coupling of Benzylamine over Titanium-Based MIL-125-NH₂ Metal-Organic Framework:

- A Mechanistic Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 23707–23715.
48. Harris, G.R.; Trowbridge, A.D.; Gaunt, M.J. A Chiral Amine Transfer Approach to the Photocatalytic Asymmetric Synthesis of α -Trialkyl- α -Tertiary Amines. *Org Lett* **2023**, *25*, 861–866.
 49. Pachfule, P.; Acharjya, A.; Roeser, J.; Sivasankaran, R.P.; Ye, M.Y.; Brückner, A.; Schmidt, J.; Thomas, A.; Donor–acceptor covalent organic frameworks for visible light induced free radical polymerization, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8316 – 8322.
 50. Kumar, S.; Ignacz, G.; Szekeley, G. Synthesis of Covalent Organic Frameworks Using Sustainable Solvents and Machine Learning. *Green Chem.* **2021**, *23*, 8932–8939.
 51. Clausen, H.F.; Poulsen, R.D.; Bond, A.D.; Chevallier, M.A.S.; Iversen, B.B. Solvothermal Synthesis of New Metal Organic Frameworks Structures in the Zinc-Terephthalic Acid-Dimethyl Formamide System. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3342–3351.
 52. He, J.; Luo, B.; Zhang, H.; Li, Z.; Zhu, N.; Lan, F.; Wu, Y. Surfactant-Free Synthesis of Covalent Organic Framework Nanospheres in Water at Room Temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *606*, 1333–1339.
 53. Kang, C.; Zhang, Z.; Usadi, A.K.; Calabro, D.C.; Baugh, L.S.; Yu, K.; Wang, Y.; Zhao, D. Aggregated Structures of Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks. *J Am Chem Soc* **2022**, *144*, 3192–3199.
 54. Huang, N.; Chen, X.; Krishna, R.; Jiang, D.; Huang, N.; Chen, X.; Jiang, D.; Krishna, R. Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture through Channel-Wall Functionalization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2986–2990.
 55. Jin, E.; Fu, S.; Hanayama, H.; Addicoat, M.A.; Wei, W.; Chen, Q.; Graf, R.; Landfester, K.; Bonn, M.; Zhang, K.A.I.; Wang, H.I.; Müllen, K.; Narita, A.; A Nanographene-Based Two-Dimensional Covalent Organic Framework as a Stable and Efficient Photocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114059.
 56. Han, X.H.; Qi, Q.Y.; Zhou, Z.B.; Zhao, X. Designed Synthesis of a Two-Dimensional Covalent Organic Framework with

- Three-Level Hierarchical Porosity†. *Chin J Chem* **2020**, *38*, 1676–1680.
57. Li, Y.; Ou, Z.; Liang, B.; Yang, J.; Chen, R.; Qi, H.; Kaiser, U.; Hong, W.; Chen, X.; Du, L.; Liu, W.; Zheng, Z.; Cellulose Nanocrystals as Template for Improving the Crystallinity of Two-Dimensional Covalent Organic Framework Films. *Polymers* **2021**, *13*, 1561.
 58. Peng, Y.; Hu, Z.; Gao, Y.; Yuan, D.; Kang, Z.; Qian, Y.; Yan, N.; Zhao, D. Synthesis of a Sulfonated Two-Dimensional Covalent Organic Framework as an Efficient Solid Acid Catalyst for Biobased Chemical Conversion. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3208–3212.
 59. Wei, H.; Chai, S.; Hu, N.; Yang, Z.; Wei, L.; Wang, L. The Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of a Crystalline Two-Dimensional Covalent Organic Framework with High CO₂ Capacity. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12178–12181.
 60. Bügel, S.; Hoang, Q.; Spieß, A.; Sun, Y.; Xing, S.; Janiak, C. Biphenyl-Based Covalent Triazine Framework / Matrimid® Mixed-Matrix Membranes for CO₂ / CH₄ Separation. *Membranes* **2021**, *11*, 795.
 61. Dey, S.; Bügel, S.; Sorribas, S.; Nuhnen, A. Synthesis and Characterization of Covalent Triazine Framework CTF-1 @ Polysulfone Mixed Matrix Membranes and Their Gas Separation Studies. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 1–8.
 62. Zanatta, A.R. Revisiting the Optical Bandgap of Semiconductors and the Proposal of a Unified Methodology to Its Determination. *Sci Rep* **2019**, *9*, 11225.
 63. Hu, Y.H.; Ruckenstein, E. Applicability of Dubinin–Astakhov Equation to CO₂ Adsorption on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chem Phys Lett* **2006**, *425*, 306–310.
 64. Sharma, A.; Malani, A.; Medhekar, N. V.; Babarao, R. CO₂ Adsorption and Separation in Covalent Organic Frameworks with Interlayer Slipping. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 6950–6963.
 65. Turro, N.J.; From Boiling Stones to Smart Crystals: Supramolecular and Magnetic Isotope Control of Radical–Radical Reactions in Zeolites, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 637 – 646.

66. Hu, X.; Zhan, Z.; Zhang, J.; Hussain, I.; Tan, B. Immobilized Covalent Triazine Frameworks Films as Effective Photocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Nat Commun* **2021**, *12*, 1–9.
67. Prakash, K.; Chaudhary, K.; Masram, D.T. Applied Catalysis A, General A New Triazine-Cored Covalent Organic Polymer for Catalytic Applications. *Appl Catal A Gen* **2020**, *593*, 117411.
68. Chan-Thaw, C.E.; Villa, A.; Katekomol, P.; Su, D.; Thomas, A.; Prati, L. Covalent Triazine Framework as Catalytic Support for Liquid Phase Reaction. *Nano Lett* **2010**, *10*, 537–541.
69. Li, J.; Zhang, L.; Liu, X.; Shang, N.; Gao, S.; Feng, C.; Wang, C.; Wang, Z. Pd Nanoparticles Supported on a Covalent Triazine-Based Framework Material: An Efficient and Highly Chemoselective Catalyst for the Reduction of Nitroarenes. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 9684–9689.
70. Sportelli, G.; Boselli, T.; Protti, S.; Serpone, N.; Ravelli, D. Photovoltaic Materials as Heterogeneous Photocatalysts: A Golden Opportunity for Sustainable Organic Syntheses. *Solar RRL* **2023**, *2201008*, 1–22.
71. Wu, Z.; Huang, X.; Li, X.; Hai, G.; Li, B.; Wang, G. Covalent-Organic Frameworks with Keto-Enol Tautomerism for Efficient Photocatalytic Oxidative Coupling of Amines to Imines under Visible Light. *Sci. China Chem.* **2021**, *64*, 2169-2179.
72. Chu, F.; Hai, G.; Zhao, D.; Liu, S.; Hu, Y.; Zhao, G.; Peng, B.; Wang, G.; Huang, X. Regulating Keto-Enol Tautomerism of β -Ketoenamine Covalent-Organic Frameworks for Photocatalytic Oxidative Coupling of Amines. *ACS Catal.* **2023**, *13*, 13167-13180.
73. Sun, D.; Ye, L.; Li, Z. Visible-Light-Assisted Aerobic Photocatalytic Oxidation of Amines to Imines over NH₂-MIL-125(Ti). *Appl Catal B* **2015**, *164*, 428–432.
74. Mohamed, M.G.; El-Mahdy, A.F.M.; Kotp, M.G.; Kuo, S.W. Advances in Porous Organic Polymers: Synthesis, Structures, and Diverse Applications. *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 707-733.

Capítulo 5.
Modificaciones post-síntesis
de Polímeros Orgánicos
Covalentes (COPs) para el
desarrollo de nuevos
materiales y propiedades

5.1 Introducción

En la última década, los COPs [1–5] han destacado debido a sus propiedades únicas y estructura reticular bien definida, construida mediante enlaces covalentes entre nodos orgánicos. Estas redes cristalinas presentan una alta estabilidad térmica, superficie específica y su capacidad para controlar la porosidad. Estas características han permitido su aplicación en áreas como la catálisis, la captura de gases y la electrónica. Sin embargo, un enfoque clave a futuro es ampliar su funcionalización, lo que permitiría adaptar sus propiedades a nuevas aplicaciones. De este modo, incorporar grupos funcionales específicos podría no solo potenciar su rendimiento en los campos ya explorados, sino también indagar nuevas oportunidades en áreas emergentes como la biomedicina o la energía, donde su capacidad de personalización ofrece un gran margen de innovación.

Una forma directa de influir sobre las propiedades de los COPs es mediante la elección de los monómeros que forman el material y, en particular, de los grupos funcionales que poseen estos monómeros, más allá de los necesarios para llevar a cabo las reacciones de condensación que mantienen la estructura del material. Sin embargo, no siempre es posible introducir los grupos funcionales deseados directamente durante la etapa de síntesis, ya que pueden darse problemas de compatibilidad entre ellos. Este sería el caso, por ejemplo, de la introducción de grupos funcionales que reaccionaran con los grupos aldehído o amina necesarios para la formación de las conexiones tipo imina que mantienen la estructura del COP. En ese contexto, las modificaciones post-síntesis de los COPs[6–11] han emergido como una estrategia innovadora y prometedora para mejorar las propiedades de estos materiales poliméricos. A grandes rasgos, estas modificaciones podrían implicar las siguientes acciones:

- a) introducción de grupos funcionales adicionales[12–14].
- b) intercambio de ligandos post-síntesis[15–21] .

- c) exfoliación de COPs laminares[22–26].
- d) funcionalización post-síntesis por defectos[27].
- e) intercalación de moléculas en COPs laminares[28–31].

En su conjunto, las modificaciones post-síntesis han abierto un espectro de posibilidades para ajustar las características intrínsecas de estos materiales, llevando a cabo adaptaciones a medida para satisfacer las demandas específicas para su utilización en diversas aplicaciones. Esto proporciona un enfoque estratégico para la mejora de propiedades, como el aumento de la estabilidad química, la conductividad eléctrica[32] o la capacidad de adsorción. Esto ha permitido diseñar COPs con propiedades a medida, adaptándolos a aplicaciones específicas en campos tan variados como la catálisis heterogénea[33,34], la captura de gases contaminantes[35,36] y la nanotecnología.

A continuación, se presentará un estado del arte exhaustivo basado en un estudio bibliográfico detallado sobre las modificaciones post-síntesis aplicadas a los COPs. Este análisis abarcará una amplia variedad de estrategias ya reportadas en la literatura, proporcionando una visión completa de las técnicas empleadas para ajustar las propiedades físicas y químicas de los COPs. A partir de este estudio, se seleccionarán métodos de modificación específicos con el fin de explorar nuevas rutas post-síntesis que permitan controlar su composición y mejorar las propiedades como la estabilidad, reactividad y funcionalidad, orientadas hacia aplicaciones en catálisis, separación de gases y almacenamiento de energía. Este enfoque permitirá abrir nuevos caminos para la funcionalización de COPs adaptada a las necesidades de cada aplicación, potenciando sus capacidades más allá de sus características iniciales.

5.1.1 Introducción de grupos funcionales

La introducción de nuevos grupos funcionales en COPs preformados se lleva a cabo a través de estrategias de síntesis

que abarcan desde la funcionalización post-síntesis hasta la inclusión de nodos orgánicos modificados durante la etapa de preparación. Por ejemplo, en los COPs de tipo imina, la incorporación de grupos funcionales durante la síntesis puede lograrse mediante la selección cuidadosa de precursores orgánicos con funcionalidades específicas.

Yusran et al.[37] han centrado sus esfuerzos en describir los métodos de modificación post-síntesis que se pueden aplicar a los COPs, proporcionando ejemplos específicos de reacciones químicas y los materiales obtenidos mediante esta metodología. Por ello, este capítulo presentará varias rutas de modificación post-síntesis, las cuales podrán ser utilizadas como plataforma hacia aplicaciones catalíticas específicas, como la catálisis ácido-base o enantioselectiva, así como aplicaciones adsorbentes selectivas.

Las modificaciones post-síntesis en los COPs, tal y como es posible apreciar en la **Figura 5.1**, permiten la incorporación de diversos grupos funcionales en las paredes del poro o en los enlaces estructurales del material, lo que puede mejorar significativamente su estabilidad química, térmica y su capacidad catalítica o adsorbente.

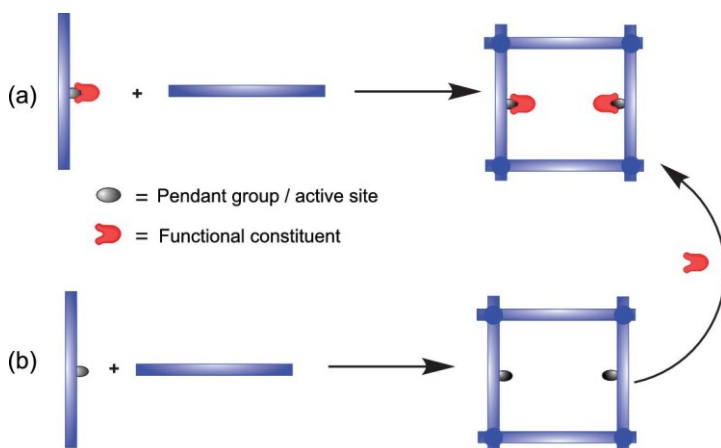


Figura 5.1 Estrategias de funcionalización estructural en COPs: (a) de grupos péndulo y (b) mediante enlaces del esqueleto. Reproducido con permiso de la referencia [37]. Copyright (2020) Nat. Sci. Rev.

1. **Funcionalización de grupos péndulo:** Los grupos funcionales pueden introducirse en los COPs mediante la formación de enlaces covalentes o coordinados, tales como enlaces triazol, éster, amida, amidoxima, tioéter, y tiocarbamato. Un ejemplo destacado es la funcionalización mediante la reacción click entre grupos azida y alquino[38], lo que permite la formación de enlaces triazol que pueden mostrar propiedades catalíticas y de adsorción mejoradas.
2. **Funcionalización de los enlaces del esqueleto:** En ciertos casos, los propios enlaces estructurales de los COPs pueden ser modificados, lo que puede dar lugar a nuevas propiedades electrónicas o catalíticas. Por ejemplo, la transformación de enlaces imina a tiazoles[39] en COPs ha demostrado mejorar la estabilidad térmica y química del material, mientras que también crea sitios catalíticos activos para reacciones específicas.

La incorporación de grupos funcionales o carboxílicos[40] “preinstalados” en COPs del tipo imina modifica la química superficial del material, confiriendo propiedades ácidas específicas como ocurre en el caso del COF-616 (**Figura 5.2**). Esta modificación, a su vez, influye sobre la capacidad de interacción con moléculas específicas, siendo crucial en aplicaciones como la catálisis en la que se busca una activación selectiva de sustratos. Pero, además, estos grupos carboxílicos presentes en el COP pueden usarse como plataformas para introducir cualquier tipo de grupo funcional adicional a través de reacciones de modificación post-síntesis de amidación, esterificación o tioesterificación de estos grupos -COOH, como se muestra también en la **Figura 5.2**. Los autores de este trabajo demostraron la viabilidad del método incorporando diferentes grupos quelantes (representados mediante esferas violeta en la **Figura 5.2**) para desarrollar una familia de materiales adsorbentes para la eliminación eficiente de contaminantes en agua.

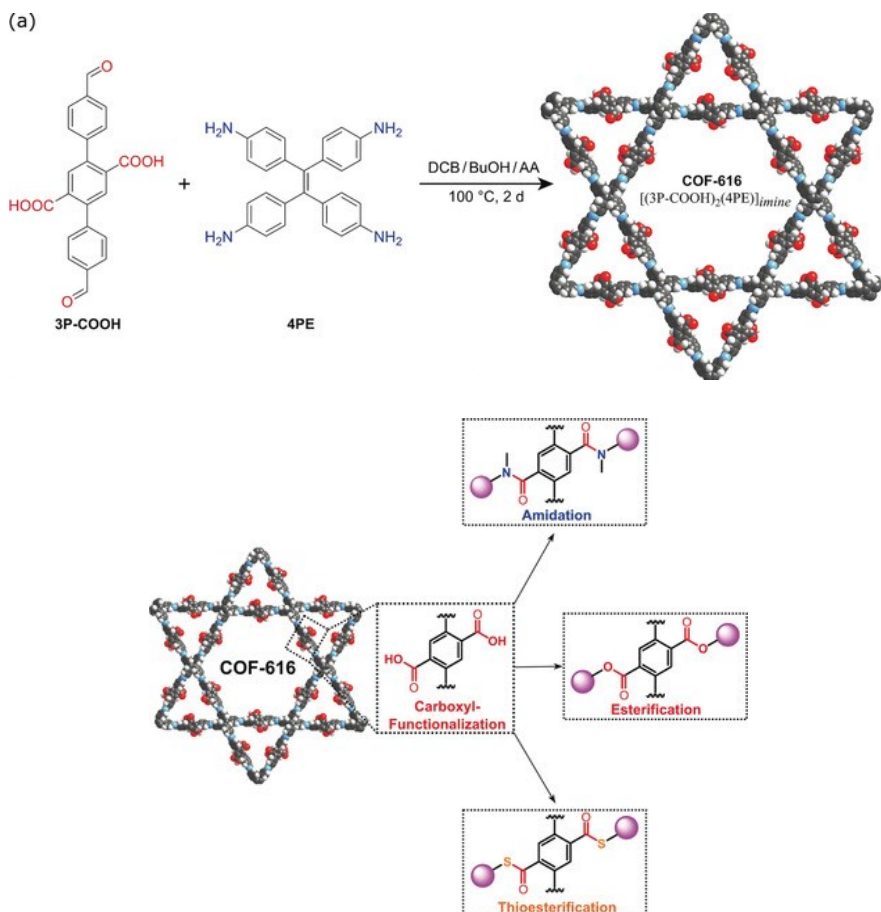
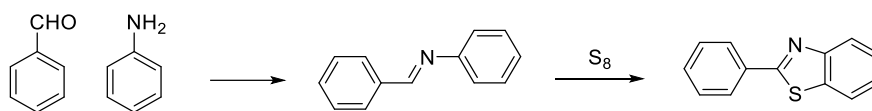


Figura 5.2 Esquema sintético del COF-616, material basado en enlaces imina con grupos carboxílicos terminales (*arriba*) y modificación post-síntesis de los grupos carboxílico mediante una reacción de amidación, esterificación o tioesterificación para introducir centros adicionales, representados por una esfera violeta (*abajo*). Reproducido con permiso de la referencia [40]. Copyright (2020) Angew. Chem.

De forma análoga, Guo et al.[41] describieron la preparación de un COP basado en imina que contenía grupos sulfónicos preinstalados, al que denominaron TB-COF, mediante la condensación del 1,3,5-triformilfloroglucinol y el ácido 4,4'-diaminobifenil-3,3'-disulfónico. La presencia de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ confiere a este material propiedades de conductividad protónica intrínsecas, alcanzando valores de hasta $1.52 \cdot 10^{-4}\text{ S}$

cm^{-1} a 120°C en condiciones anhidras. Pero, además, estos grupos sulfónicos sirvieron como puntos de unión para la introducción post-síntesis de líquidos iónicos próticos, que permitió aumentar considerablemente la conductividad protónica hasta los $2,21 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a 120°C . Además, los hallazgos teóricos sobre la conducción direccional de protones a través de los poros del TB-COF, facilitada por la presencia de átomos de oxígeno en los grupos cetónicos, sugieren que estos materiales podrían tener aplicaciones en la ingeniería de sistemas de intercambio iónico y en la creación de nuevos tipos de electrolitos.

Los COPs modificados con grupos funcionales han encontrado aplicaciones en catálisis heterogénea, como en el caso de COPs basados en imina funcionalizados con grupos benzotiazol. Se han descrito diferentes rutas para la síntesis de estos COPs funcionalizados, que incluyen métodos directos, como la incorporación de grupos benzotiazol en uno de los monómeros o la síntesis *in situ* de estos grupos, y también métodos indirectos de modificación post-síntesis de un COP preformado. Así, Kim et al.[42] describieron la síntesis directa de COPs de imina utilizando como monómeros moléculas con grupos benzotiazol funcionalizados con aminas terminales para formar el correspondiente COP de imina al reaccionar con monómeros convenientemente funcionalizados con aldehídos. Estos grupos benzotiazol actúan como fotosensibilizadores para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas de reducción de CO_2 a CO usando $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ como catalizador y luz visible[42]. Por otra parte, Paul et al. describieron un método de síntesis directo alternativo en el que los centros benzotiazol se formaban *in situ* al añadir sulfuro elemental durante la fase de síntesis del COP, de manera que el azufre reaccionaba con los centros imina a medida que el COP se iba formando, como se muestra en el **Esquema 5.1**. [43] Los materiales resultantes se utilizaron como fotosensibilizadores para la conversión de ácido fenilborónico a fenol por ruptura de enlaces C-B con luz visible.



Esquema 5.1 Formación in situ de centros benzotiazol por reacción entre azufre elemental y un COP de imina durante la etapa de síntesis. Reproducido con permiso de la referencia [35]. Copyright (2021) ACS Appl. Nano Mater.

Pero más allá de los métodos de síntesis directa descritos, Wan et al. desarrollaron un método de modificación post-síntesis para introducir grupos benzotiazol en COPs de imina preformados. Una vez formado el COP de imina, estos autores utilizaron el diclorhidrato de 2,5-diamino-1,4-bencenoditiol (DBD) para modificar los centros imina del COP y convertirlos en grupos benzotiazol, como se muestra en el **Figura 5.3**. El material resultante se utilizó como sensor de fluorescencia para la detección selectiva del insecticida fentión, con unos límites de detección excelentes de 3,10 ng mL⁻¹.

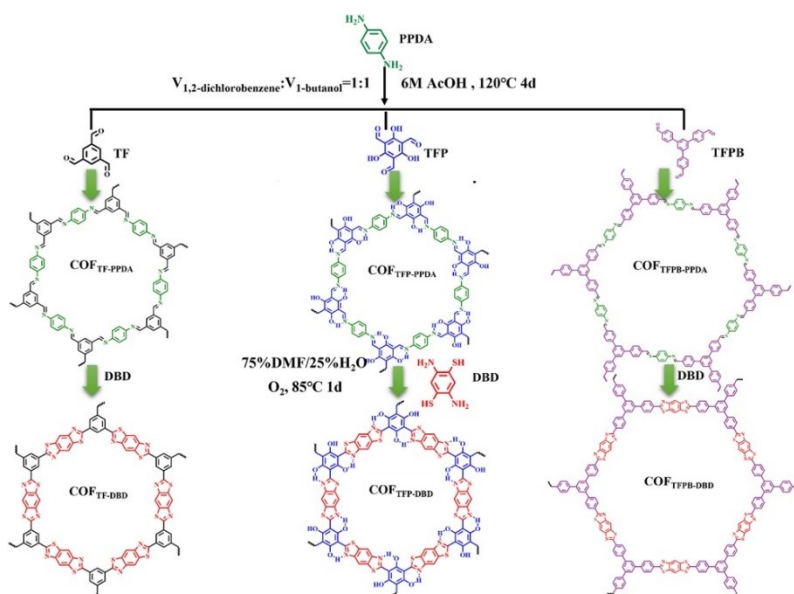


Figura 5.3 Procedimientos de modificación post-sintéticos para funcionalizar COPs de imina preformados con grupos benzotiazol. Reproducido con permiso de la referencia [44]. Copyright (2022) Mater. Today Chem..

Otra estrategia utilizada para la modificación de ligandos de un COP preformado consiste en la metalación post-síntesis. Así, en COPs derivados de porfirinas (**Figura 5.4**), la modificación de los nodos centrales con metales de transición puede alterar las propiedades catalíticas generando centros activos altamente eficientes en reacciones de oxidación[45–47] y en la producción de amoníaco[48–50], mejorando sus propiedades electrónicas.

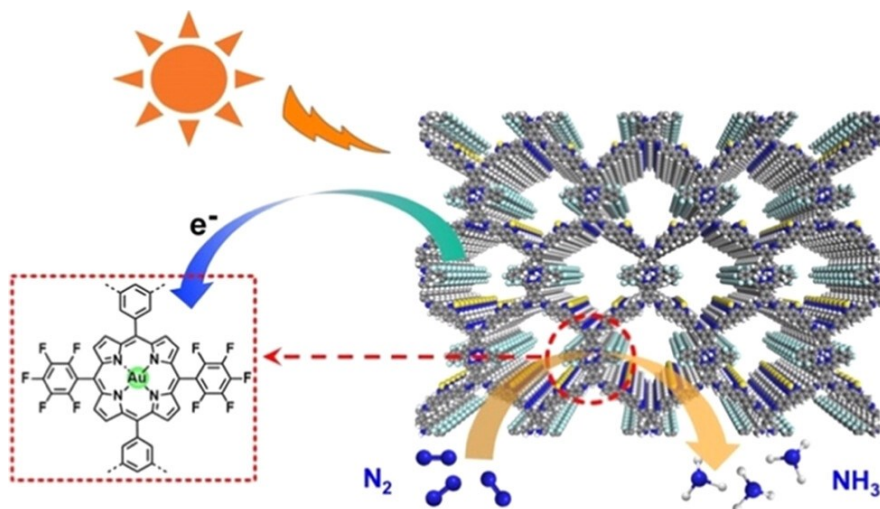


Figura 5.4 COPs derivados de porfirina que contienen átomos de oro para la producción de NH_3 a partir de N_2 . Reproducido con permiso de la referencia [49]. Copyright (2023) J. Am. Chem. Soc.

Dentro de las distintas estrategias descritas hasta la fecha para la modificación post-síntesis de COPs de imina, en este trabajo nos parecieron particularmente interesantes las reacciones de acoplamiento tipo Diels-Alder,[51–53] ya que permiten de forma muy versátil la introducción de grupos orgánicos adicionales en las COPs, incluyendo aminas, aldehídos, tioles, piridinas... Para ello, la estrategia consiste en utilizar dienófilos que contienen el grupo funcional que se quiere introducir, mientras que los centros imina del COP preformado actúan como dieno para la reacción de hetero-Diels-Alder. Por ejemplo, la **Figura 5.5** y el **Esquema 5.2** muestran el procedimiento utilizado por Zhao et al. para la

introducción de grupos pirimidina en un COP de imina, seguida de metalación con cobalto para preparar un electrocatalizador eficiente para la reacción de evolución de oxígeno (OER).

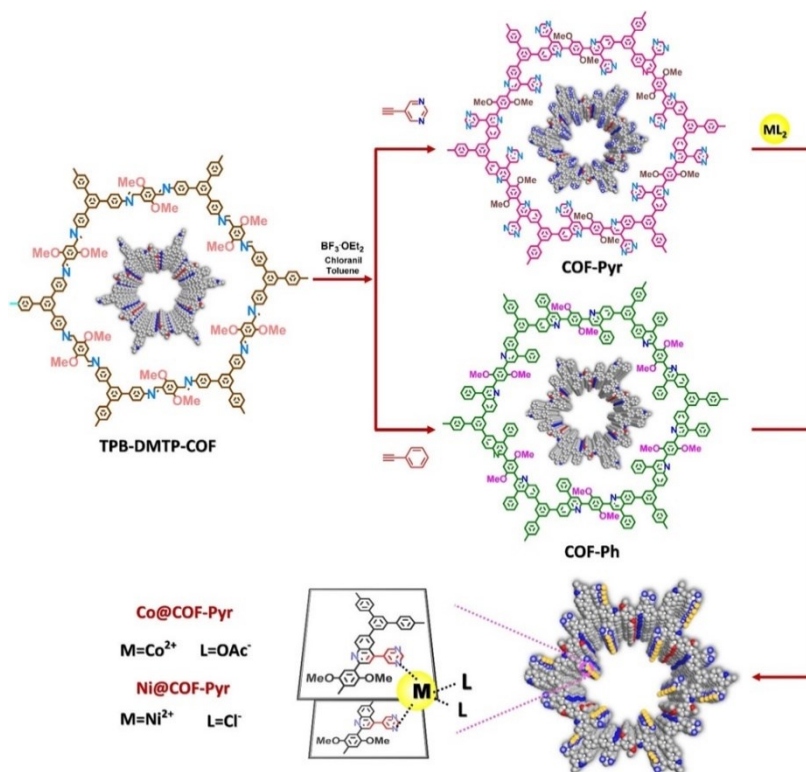
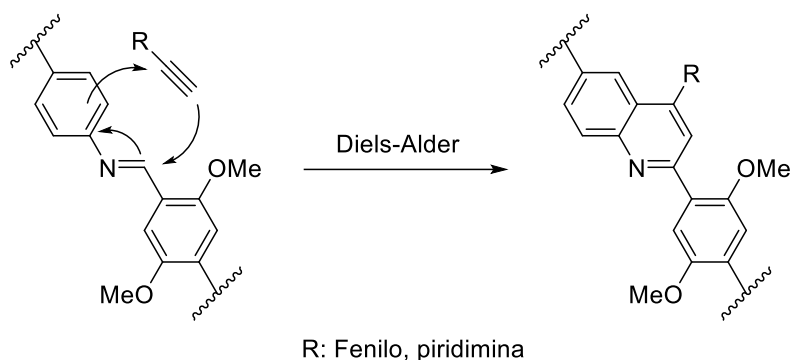


Figura 5.5 Modificaciones post-síntesis de COP tipo imina mediante la reacción de Diels-Alder. En el ejemplo mostrado, los nuevos centros introducidos tras la reacción de Diels-Alder se utilizan como quelantes para la introducción posterior de metales. Reproducido con permiso de la referencia [54]. Copyright (2021) ChemSusChem.



Esquema 5.2. Detalle de la reacción de Diels-Alder llevada a cabo en el ejemplo mostrado en la **Figura 5.5**.

Por otro lado, Lyu et al.[55] demostraron la eficiente introducción de grupos terminales cloruros en el poro estructural del COF-609-Im mediante la reacción de Diels-Alder con 2-cloroetil vinil éter, tal y como se puede apreciar en la **Figura 5.6**. La incorporación de grupos cloruros terminales en los COPs permite una gran versatilidad de reacción como un intermedio de reacción con el objetivo de insertar grupos funcionales activos mediante reacciones de sustitución nucleófila como el tris(3-aminopropil) amina, el cual muestra una prometedora actividad de captura de CO₂ mediante mecanismos de quimisorción.

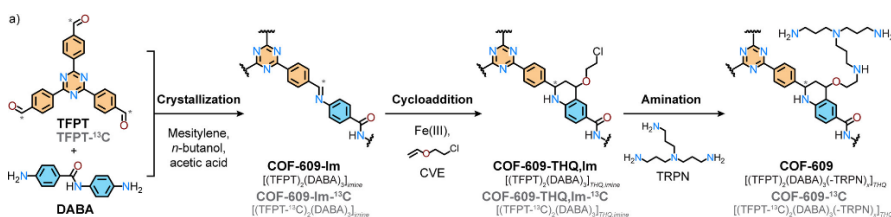


Figura 5.6 Ruta sintética del COF-609 mediante reacciones Diels-Alder de modificación post-síntesis. Reproducido con permiso de la referencia [55]. Copyright (2022) Journal of American Society.

Otros investigadores, como Liu et al. [56], emplearon las reacciones químicas tipo click, como es la reacción tiol-eno para llevar a cabo metodologías aplicadas a la

funcionalización post-síntesis del COF-V, un polímero orgánico covalente con enlaces vinílicos terminales en el interior del poro, los cuales son capaces de interactuar con compuestos como el ditioneotriol (DTT), mejorando las propiedades de los materiales resultantes observados en la **Figura 5.7**. El uso de estas modificaciones permitió obtener materiales porosos avanzados como el COF-V-DTT con grupos tiol terminal, logrando capacidades de adsorción máximas de 652,6 mg/g, demostrando una elevada efectividad en la recuperación de metales pesados presentes en el agua como es el oro (Au^{3+}).

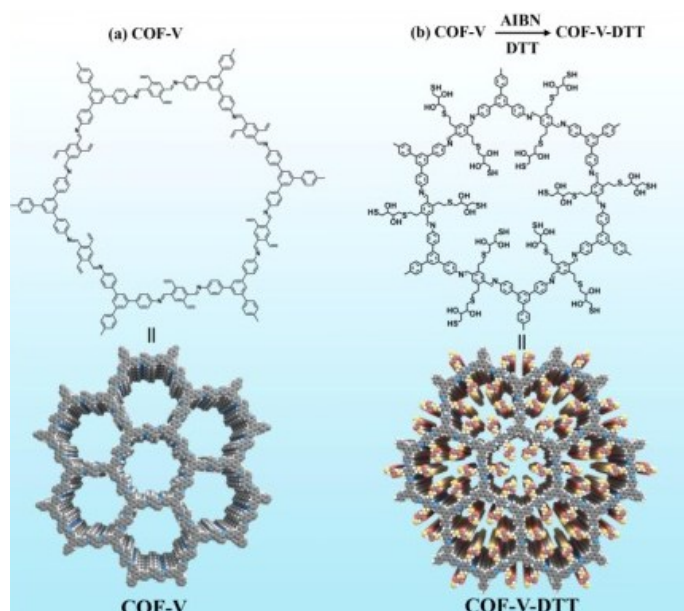


Figura 5.7 Composición estructural de los materiales COF-V y COF-V-DTT. Reproducido con permiso de la referencia [54]. Copyright (2024) Sep. Purif. Technol.

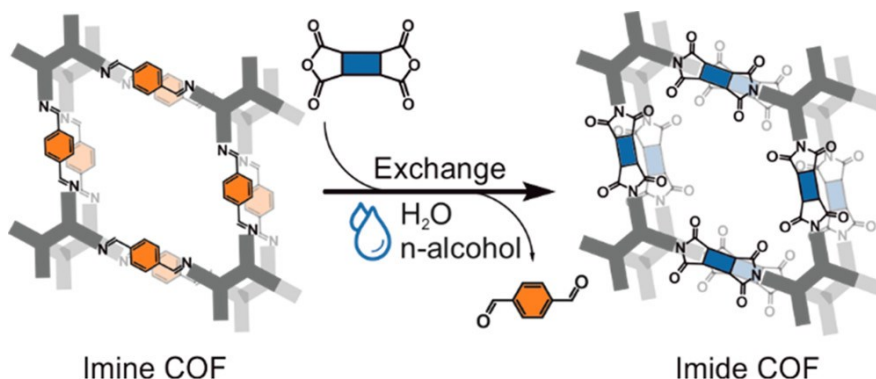
Además, el uso de espectroscopía avanzada como FT-IR o DRX, demostraron que los átomos de Au^{3+} fueron adsorbidos inicialmente en los COPs mediante su interacción con átomos de azufre (S), seguido de su reducción in situ a Au^0 por los grupos hidroxilo presentes en las estructuras modificadas.

5.1.2 Intercambio de ligandos post-síntesis

Las modificaciones post-síntesis realizadas en los materiales tipo COP mediante la substitución de los ligandos que forman su estructura, ofrecen una estrategia altamente controlada para adaptar y mejorar sus propiedades fundamentales (**Figura 5.8**). Este enfoque permite una ingeniería precisa *a priori*, donde se seleccionan y manipulan nodos orgánicos específicos para lograr modificaciones estructurales que, a su vez, afectan de manera directa las propiedades del COP.

El procedimiento general consiste en poner en contacto un COP existente con una disolución que contiene el nuevo ligando que queremos introducir, que deberá ser química y geoméricamente compatible con el que ya existe en la estructura del COP. De esta forma, a través de equilibrios de desensamblaje/reensamblajes asistidos por el disolvente, se consigue introducir el nuevo ligando en el COP de forma gradual.

La modificación de nodos específicos en COPs se lleva a cabo mediante diversas estrategias de síntesis. En COPs basados en iminas, por ejemplo, la sustitución selectiva de monómeros en las paredes estructurales del COP se ha demostrado como una estrategia efectiva. Este cambio en la composición de los nodos no sólo altera las propiedades electrónicas del COP, sino que también afecta su afinidad para ciertos sustratos en aplicaciones como la adsorción[57–59]. Por ejemplo, Maschita et al.[60] describieron un método de substitución de ligandos post-síntesis para convertir COPs existentes con uniones imina en una nueva familia de compuestos análogos con ligandos imida, como se muestra en la **Figura 5.8**.



Imine COF Imide COF
Figura 5.8 Intercambios estructurales de monómeros en COP de imina. Reproducido con permiso de la referencia [60]. Copyright (2022) Journal of American Chemical Society.

Adicionalmente, Martín-Illán et al.[61] también describieron un método post-sintético de transformación de ligandos de un COP de imina a uno de β -ketoenamina (ver **Figura 5.9**), los cuales son ampliamente utilizados en almacenamiento de energía como supercapacitores. El proceso de intercambio de ligandos ocurre cuando el gel inicial de síntesis para obtener el material TAPB-OMEPDA inicial es sumergido en la solución que contiene el monómero 2,4,6-trihidroxibenceno-1,3,5-tricarbaldehído (Tp) en ácido acético, donde ambos geles permanecen en contacto durante 3 días a temperatura ambiente, considerándose la concentración de monómero a incorporar un parámetro fundamental para optimizar los parámetros de reacción como el tiempo y la conversión. Finalmente, mediante lavados exhaustivos y filtración se elimina el monómero del COP inicial y los monómeros no reaccionados, manteniendo la cristalinidad y ampliando sus aplicaciones industriales.

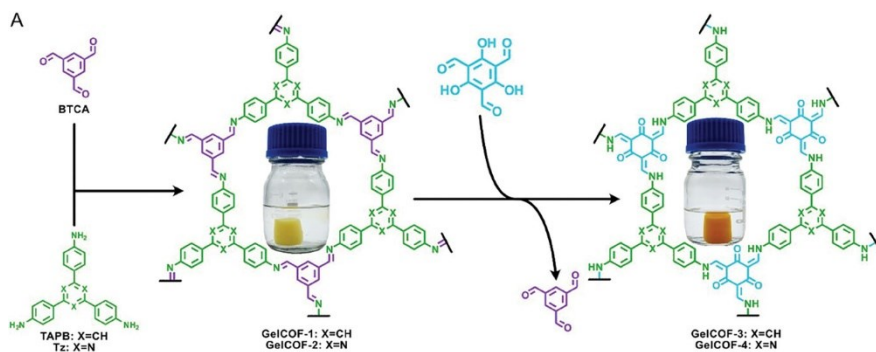


Figura 5.9 Intercambio monomérico de COPs en gel. Reproducido con permiso de la referencia [53]. Copyright (2024) Wiley.

5.1.3 Exfoliación de COPs laminares

Ya sea utilizando interacciones físicas, químicas o vibraciones ultrasónicas, la exfoliación nos permite obtener láminas delgadas a partir de COPs bidimensionales. Es el caso de COPs con enlaces imina que pueden ser sometidos a procesos de exfoliación, resultando en la obtención de láminas individuales con propiedades únicas comparadas con los materiales tridimensionales con composiciones equivalentes (**Figura 5.10**). Estos procesos de exfoliación nos abren nuevas posibilidades para mejorar propiedades y aplicaciones de los COPs, donde las láminas individuales resultantes pueden proporcionar un mejor acceso a su superficie exhibiendo propiedades óptimas para aplicaciones en dispositivos ópticos, sensores[62,63] y almacenamiento de energía.

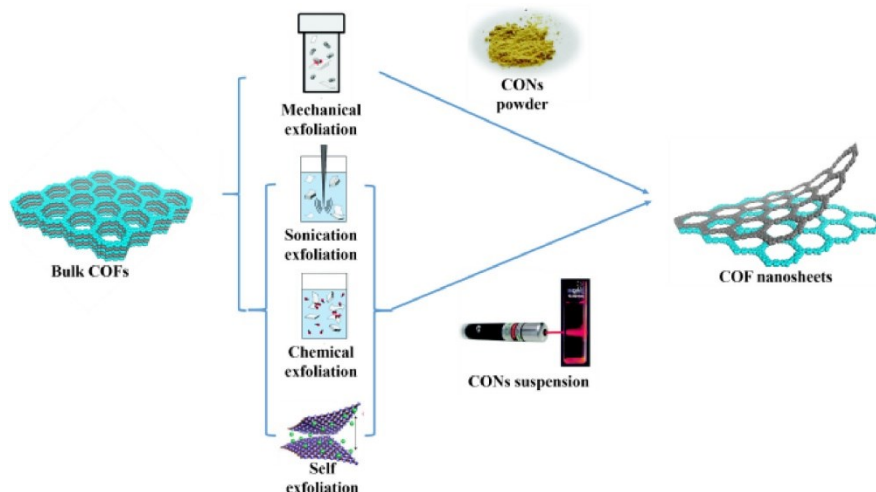


Figura 5.10 Métodos de exfoliación de COPs[64]. Reproducido con permiso de la referencia [56]. Copyright (2022) Chinese Chemical Letters.

En este panorama, la continua colaboración entre la química y la ingeniería de materiales promete alcanzar avances significativos y posicionar a los COPs como materiales innovadores en el futuro de la ciencia y la tecnología.

Bunck y Dichtel[65] sintetizaron el COF-43 basado en enlaces de hidrazona, el cual sometieron a procesos de exfoliación ultrasónica en varios disolventes, demostrando por diferentes técnicas analíticas de caracterización la estabilidad de su estructura hexagonal característica (**Figura 5.11**). Para ello, el material fue sumergido en un disolvente y, posteriormente sometido a un proceso de exfoliación mediante ondas ultrasónicas, donde en función de la naturaleza del disolvente y, por ende, la compatibilidad con el material puede generar una ligera pérdida de la cristalinidad sin perturbar su configuración química estructural.

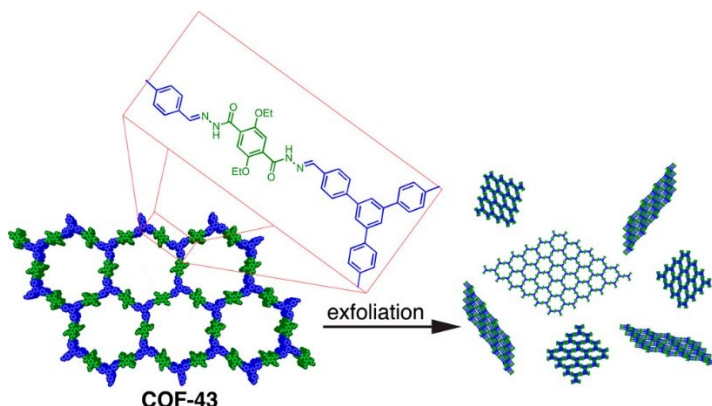


Figura 5.11 Exfoliación ultrasónica del COF-43. Reproducido con permiso de la referencia [57]. Copyright (2013) Journal American Chemical Society.

Además, Chandra et. al[66] utilizaron métodos de exfoliación mecánica sencillos, seguros y respetuosos con el medio ambiente para obtener láminas individuales (**Figura 5.12**). La estabilidad química de las capas apiladas con interacciones π - π de estos materiales porosos y cristalinos como el TpPa-1, TpPa-2 y TpBD, favorece la sencilla delaminación de las capas entre sí. Esto implica la molturación a temperatura ambiente durante 30 min en un mortero con la adición de unas pocas gotas de metanol, disolvente que es insertado entre las láminas del material generando interacciones electrostáticas que facilitan la separación de las láminas individuales.

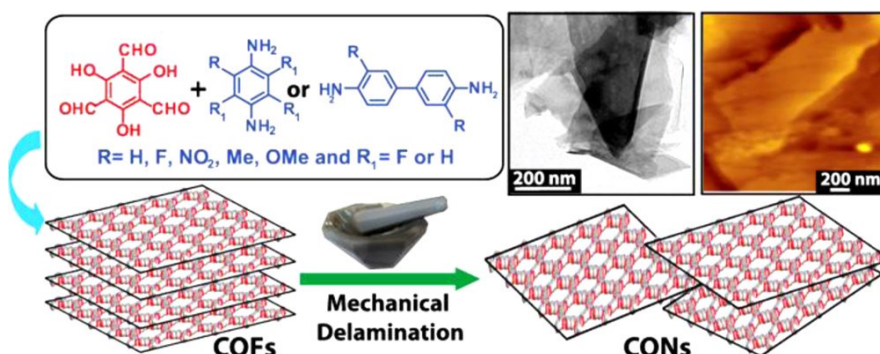


Figura 5.12 Exfoliación mecánica de COPs basados en β -ketoenamina. Reproducido con permiso de la referencia [58]. Copyright (2013) Journal American Chemical Society.

5.1.4 Funcionalización por defectos

La funcionalización de los COPs a través de defectos estructurales ha emergido en recientes investigaciones, influyendo notablemente en las propiedades físicas y químicas de los materiales. De este modo, estas estrategias pueden inducir defectos en los COPs, afectando a su rendimiento y aplicaciones finales.

El diseño de los monómeros es crucial para la síntesis de COPs, para determinar no solo la topología y porosidad intrínseca de la red, sino también la presencia de defectos. DE hecho, Zhu et al.[67,68] han demostrado mediante estudios computacionales que la selección adecuada de ligandos puede minimizar los defectos al optimizar las geometrías de los monómeros y sus condiciones de polimerización. Por ejemplo, reportando que los bloques hexagonales favorecen el crecimiento uniforme, reduciendo la formación de defectos pentagonales y heptagonales.

Por otra parte, Li et al.[69] han evaluado cómo la introducción de defectos (vacantes y defectos lineales) afecta la resistencia a tensiones en COPs, mostrando que un aumento de los defectos genera una disminución de la resistencia mecánica. Este tipo de simulaciones ha sido fundamental para entender cómo la formación de COPs como el material COF-5, que ocurre lejos del equilibrio, puede dar lugar a defectos difíciles de eliminar.

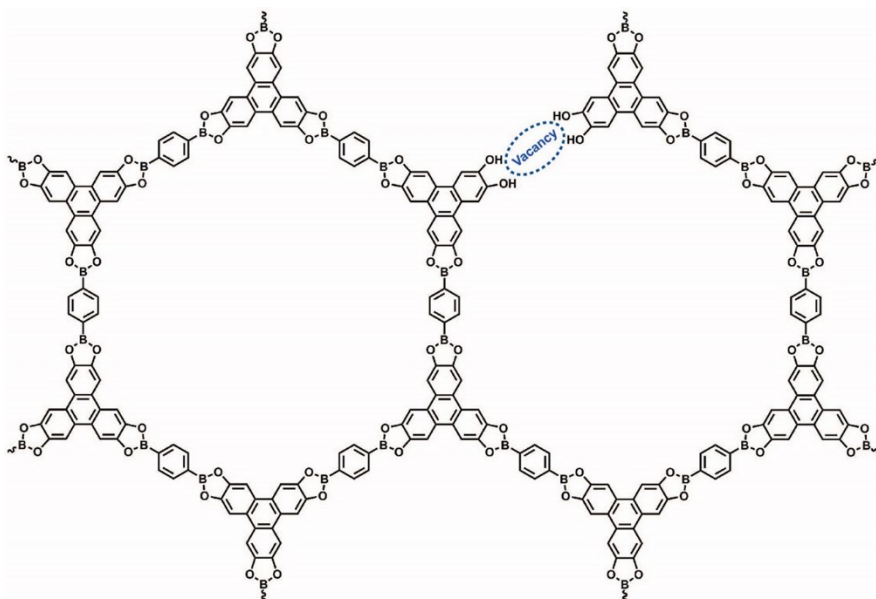


Figura 5.11 Composición estructural del material COF-5 con defectos intrínsecos. Reproducido con permiso de la referencia [70]. Copyright (2018) Journal American Chemical Society.

La funcionalización por defectos en COPs es un área de investigación con múltiples estrategias que permiten controlar y modificar la defectividad de estos materiales. Esto implicará que investigadores como Schwarz et al.[70] se centren en el diseño de ligandos y la optimización de condiciones de reacción con el objetivo de conseguir materiales funcionalizados con propiedades mejoradas.

5.1.5 Intercalación de moléculas en COPs laminares

La funcionalización post-síntesis (PSF) de COPs laminares se ha implementado como un método eficaz para incorporar nuevas funcionalidades, permitiendo modificar las propiedades del material sin alterar significativamente su estructura cristalina. Este proceso se basa en la intercalación de moléculas entre las capas de COPs ya sintetizados, lo que permite ajustar propiedades químicas y físicas según las necesidades específicas de cada aplicación.

Según Schneemann et al.[71], la funcionalización covalente ofrece una mayor estabilidad debido a la robustez de los enlaces formados durante el proceso de PSF. Este tipo de funcionalización se ha aplicado con éxito en diferentes materiales orgánicos e híbridos como los MOFs o COPs, donde se han desarrollado reacciones dirigidas para introducir grupos funcionales (ver **Figura 5.12**), los cuales, tal y como detallan Nicks et al.[72], gracias a las distribución de cargas repulsivas entre la láminas, facilitan el proceso de exfoliación, incrementando notablemente el área superficial y, por ende, las propiedades catalíticas y adsorbente de los materiales estructurales.

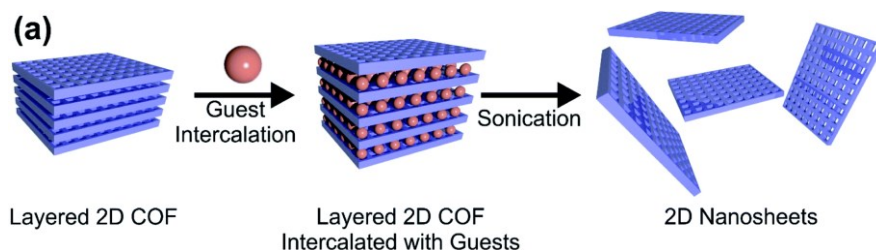


Figura 5.12 Deslaminación asistida mediante intercalación de moléculas en COPs laminares. Reproducido con permiso de la referencia [72]. Copyright (2021) Royal Society of Chemistry.

5.1.6 Selección del material COP de partida: TPAB-OMePDA

En este trabajo se utilizará el sólido TAPB-OMePDA como material de partida para somerlo a diferentes modificaciones post-síntesis. Este compuesto está formado por enlaces imina derivados de la unión entre el 1,3,5-tris(4-aminofenil) benceno (TAPB) y el 2,5-dimetoxi-p-fenilendialdehído (OMePDA). Este compuesto ha emergido como un elemento clave en el ámbito de los materiales porosos de última generación[73,74]. El material TAPB-OMePDA exhibe una estructura cristalina hexagonal perteneciente al grupo espacial $P6$ con $a = b = 37.2718 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$, caracterizada por una red 2D de láminas formadas por enlaces covalentes entre los bloques de TAPB y OMePDA que definen poros hexagonales

(6+6). Estas láminas se apilan unas sobre otras de forma eclipsada (AA), con una distancia entre láminas $c = 3.5215 \text{ \AA}$ [75].

La elección de este material como punto de partida para las subsecuentes modificaciones post-síntesis se ha hecho atendiendo a su estructura altamente ordenada y a su estabilidad excepcional, que lo hacen resistente a condiciones de temperatura, presión y reactividad química a las que se verá sometido durante las reacciones de modificación. La elevada estabilidad de este material con respecto al análogo TAPB-PDA (cuyo monómero aldehído carece de sustituyentes) se debe a la presencia de grupos -OMe en los anillos bencénicos de las aristas del material (**Figura 5.13**). Según Chen et al., la presencia de estos dos grupos dadores de electrones deslocaliza la carga de los pares de electrones no compartidos de los oxígenos sobre el anillo bencénico central, lo que refuerza las interacciones entre láminas y, por tanto, estabiliza la estructura cristalina resultante[75,76].

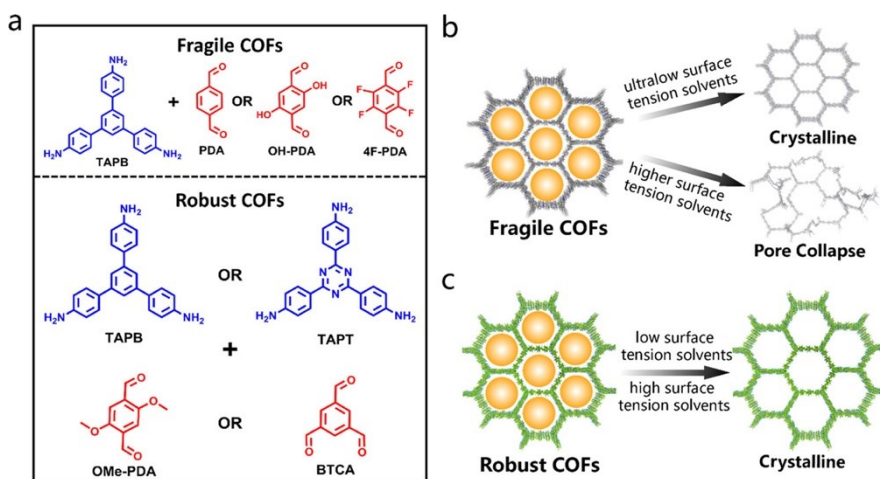


Figura 5.13 Monómeros de diferentes materiales derivados del TAPB-OME-PDA y sus respectivos esquemas estructurales. Reproducido con permiso de la referencia [77]. Copyright (2020) Journal American Chemical Society.

Además de su estructura cristalina, el material TAPB-OME-PDA presenta propiedades físicas notables, incluyendo

una alta cristalinidad y una elevada área superficial específica[77,78] (**Figura 5.14**). Estas propiedades son fundamentales para su rendimiento en aplicaciones como la adsorción de gases, la catálisis y la captura de contaminantes, siendo un candidato prometedor para aplicaciones de purificación de aire y agua. En muchos casos, los COPs pierden de forma significativa tanto su cristalinidad como superficie específica al activarlos, un paso necesario antes de su aplicación, lo que reduce drásticamente su potencial. Sin embargo, este no es el caso del material TAPB-OMe-PDA, debido nuevamente a la elevada estabilidad ya comentada. Así, Zhu et al.[77] y Feriante et al.[78] estudiaron cómo evolucionaba la cristalinidad, orden a largo alcance y superficie específica del material TAPB-OMe-PDA bajo distintas condiciones de activación, en comparación con dos materiales de la misma familia, pero menos estables: el TAPB-PDA y el TAPB-OH-PDA. Los disolventes que se indican en la **Figura 5.14**, se utilizaron para lavar los COPs descritos previamente antes del proceso de secado con el objetivo de estudiar su influencia en las propiedades cristalinas y porosidad de los materiales, las cuales fueron evaluadas mediante DRX e isothermas de adsorción de nitrógeno. En todos los casos, los mejores resultados se obtuvieron cuando la activación de los materiales se llevó a cabo con CO₂ supercrítico (scCO₂) o con un disolvente de baja tensión superficial, como el perfluorohexano (PFH). Los tres COPs presentaron una elevada cristalinidad y superficies específicas notables. Sin embargo, al aumentar la tensión superficial del disolvente utilizado, se observó una pérdida progresiva de propiedades en los dos materiales menos estables, TAPB-PDA y TAPB-OH-PDA. Por su parte, el COF TAPB-OMe-PDA retuvo de forma notable la cristalinidad, orden a largo alcance y superficie específica incluso cuando la activación se llevó a cabo con un disolvente muy polar, como el THF o la DMF, como se muestra en la **Figura 5.14** y **Tabla 5.1**. De este modo, los disolventes con baja tensión superficial, como el PFH y el hexano, permiten una mejor conservación de la estructura porosa exhibiendo las áreas superficiales más elevadas, 2121 y 2060 m²/g respectivamente, debido a la minimización de las fuerzas capilares durante el secado al vacío. En contraste, los disolventes con alta tensión superficial provocan un colapso

significativo de los poros y una disminución en la cristalinidad y el área superficial.

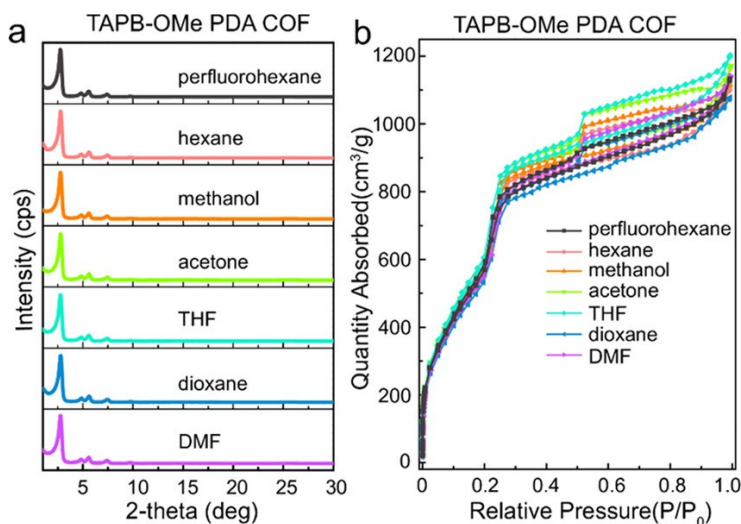


Figura 5.15 Difractogramas de rayos X e isothermas de adsorción de N₂ del material TAPB-OMePDA activado mediante diferentes disolventes con distinta tensión superficial. Reproducido con permiso de la referencia [77]. Copyright (2020) Journal American Chemical Society.

Tabla 5.1. Superficie específica (S_{BET} , m² g⁻¹) de los COPs TAPB-PDA, TAPB-OH-PDA y TAPB-OMe-PDA, sometidos a activación con distintos disolventes o CO₂ supercrítico (scCO₂)[77].

Activación	TAPB-PDA	TAPB-OH-PDA	TAPB-OMe-PDA
scCO ₂	2097	1644	2326
PFH	2121	1649	2226
Hexano	2060	1313	2183
Metanol	173	-	2243
Acetona	91	-	2298
THF	28	-	2341
Dioxano	113	772	2109
DMF	172	571	2180

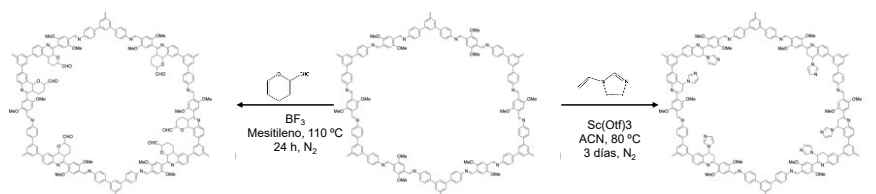
En conclusión, esta investigación explorará las modificaciones post-síntesis de los COPs basados en iminas, con el objetivo de desarrollar materiales con propiedades catalíticas mejoradas, centrándose en aquellos procesos que requieren reacciones químicas específicas para alterar y modular sus propiedades estructurales, catalíticas y adsorbentes. Por ejemplo, Rejali et al.[27] han utilizado reacciones tipo Diels-Alder, como la aza-Diels-Alder, para transformar enlaces de imina en enlaces de quinolina, mejorando su estabilidad frente a ácidos y bases. Cogiendo como base esta investigación, a continuación, se mostrarán los resultados obtenidos en la modificación post-síntesis del COF TPAB-OMePDA con la finalidad de utilizarlo como plataforma para el desarrollo de catalizadores heterogéneos o adsorbentes avanzados.

5.2 Discusión de los resultados

Uno de los principales objetivos de las modificaciones post-síntesis es desarrollar una metodología plataforma que permita adaptar los COPs hacia aplicaciones específicas. Al tener la capacidad de personalizar los grupos funcionales y las propiedades del poro, los COPs pueden diseñarse para catalizar reacciones particulares o para mejorar su rendimiento en aplicaciones industriales. Esto puede lograrse mediante la optimización de la densidad de los grupos funcionales, el control del tamaño de poro, y la preservación de la cristalinidad del material durante las modificaciones químicas.

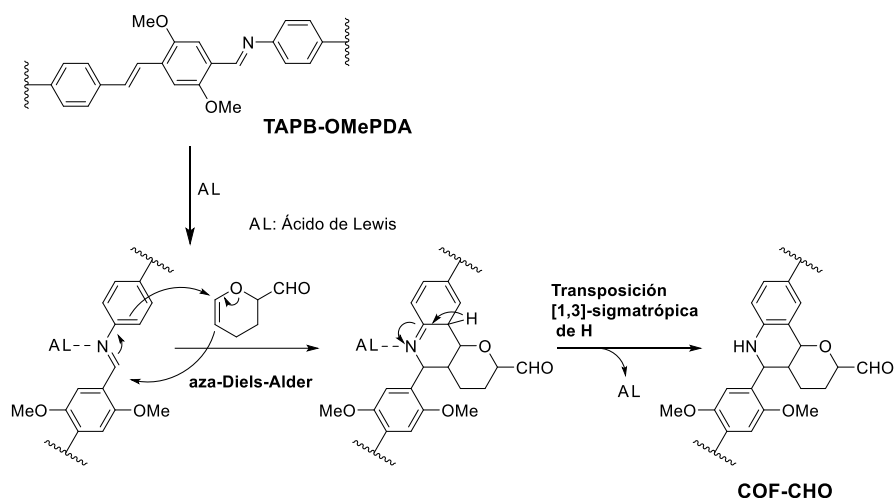
El COP de partida, TAPB-OMePDA, se preparó siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía[51], como se detalla en el **Capítulo 6**. Una vez comprobado que el material presentaba la estructura esperada y una elevada cristalinidad, procedimos a llevar a cabo en primer lugar la modificación post-síntesis del material mediante reacciones tipo aza-Diels-Alder con la finalidad de convertir las uniones imina del compuesto en (tetrahidro)quinolina e introducir grupos reactivos adicionales en el COP. Basándonos en los antecedentes bibliográficos existentes[79–82], utilizamos diferentes dienófilos convenientemente funcionalizados para

introducir grupos aldehído (3,4-dihidro-2*H*-piran-2-carbaldehído, **1**) o imidazol (1-vinilimidazol, **2**), como se resume en el **Esquema 5.3**. De ahora en adelante nos referiremos a estos materiales obtenidos como COF-CHO, y COF-Im, respectivamente. Estas reacciones aza-Diels-Alder[52] se llevaron a cabo en presencia de trifluoruro de boro (BF_3) o triflato de escandio ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) como catalizadores que actúan como ácidos de Lewis. Los procedimientos detallados de modificación post-síntesis utilizados se describen en el **Capítulo 6**.



Esquema 5.3 Reacciones post-sintéticas tipo aza-Diels-Alder del material TAPB-OMePDA.

A continuación, detallamos a modo ilustrativo el mecanismo de reacción que tiene lugar al interaccionar los grupos imina del COP con el dienófilo 3,4-dihidro-2*H*-piran-2-carbaldehído en presencia de un ácido de Lewis, como el BF_3 . La introducción de los grupos imidazol transcurre por un mecanismo de reacción análogos. En general, la reacción entre una imina y un alqueno para formar la correspondiente (tetrahidro)quinolina se conoce como reacción de Povarov[83], y consiste en una reacción de cicloadición [4+2] tipo aza-Diels-Alder de demanda electrónica inversa, por lo que comúnmente se utilizan alquenos (dienófilos) ricos en electrones, como el derivado de dihidropirano (DHP) utilizado en nuestro caso. En una segunda etapa, tiene lugar una transposición [1,3]-sigmatrópica de hidrógeno para recuperar la aromaticidad del anillo bencénico, como se muestra en el **Esquema 5.4**. Por tanto, la reacción de Povarov utilizada para llevar a cabo las modificaciones post-síntesis del COP no es un proceso concertado sino una reacción dominó en dos etapas.



Esquema 5.4. Mecanismo de reacción de modificación post-síntesis del TAPB-OMePDA para obtener el COF-CHO.

En la fase inicial del proceso, tiene lugar la coordinación del ácido de Lewis (BF_3) al átomo de N de la imina, lo que aumenta su carácter electrófilo. Por su parte, la presencia de grupos dadores de electrones en el dienófilo aumenta su carácter nucleófilo. Por tanto, la reacción se inicia con el ataque nucleófilo desde el carbono β del dienófilo sobre el carbono carbonílico de la imina, seguido por el reordenamiento electrónico y la ciclación mediante la formación de un nuevo enlace C-C entre el carbono bencénico y el carbono α del DHP. Una vez que se ha formado el producto de cicloadición, tiene lugar la transposición [1,3] sigmatrópica de H para formar el producto final.

5.2.1 Caracterización y funcionalización del COP TAPB-OMePDA

Tanto el material de partida como los COPs modificados se caracterizaron exhaustivamente para comprobar si había tenido lugar la incorporación exitosa de los grupos aldehídos e imidazol. Para ello se utilizaron técnicas analíticas como la difracción de rayos X, la espectroscopía infrarroja, el análisis elemental y el análisis termogravimétrico.

El difractograma de rayos X del material TAPB-OMePDA mostrado en la **Figura 5.13** es completamente análogo al descrito para este material en la bibliografía[51,77] (compárese por ejemplo con los difractogramas mostrados en la **Figura 5.12**), lo que confirma que el material posee la estructura esperada, además de una elevada cristalinidad. El difractograma presenta picos bien definidos a $2,79^\circ$; $4,85^\circ$; $5,60^\circ$; $7,41^\circ$ y $9,71^\circ$ 2θ , que corresponden a planos con índices de Miller ($hk0$): (100), (110), (200), (210) y (220). Además, se observa un pico bien definido a $\sim 25,3^\circ$ 2θ , correspondiente al plano (001). Estos picos de difracción revelan que el apilamiento de las láminas es de tipo AA; es decir, corresponden a un apilamiento eclipsado, y pueden ajustarse a una estructura cristalina hexagonal con grupo espacial $P6$ y parámetros de red $a = b = 36,53 \text{ \AA}$ $c = 3,52 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$, similares a los descritos en la bibliografía para este compuesto[75].

Los difractogramas de rayos X de los COPs sometidos a modificaciones post-síntesis descritas anteriormente son completamente análogos a los del material de partida, sin cambios significativos ni en la posición de sus picos ni en su intensidad. Esto demuestra que el material TAPB-OMePDA es suficientemente robusto para resistir las condiciones de reacción sin comprometerse su estructura.

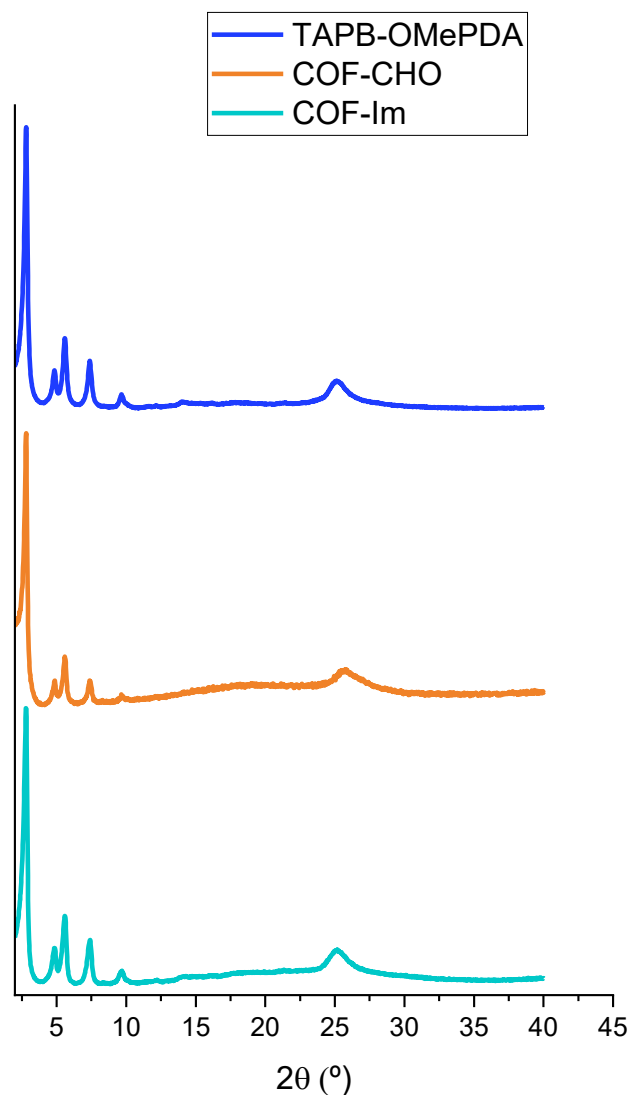


Figura 5.13 Difractogramas del COP de partida y de los COPs modificados.

El análisis elemental del COP y sus materiales derivados obtenidos tras el proceso de modificación post-síntesis se presenta en la **Tabla 5.2**, el cual proporciona información de interés sobre la composición química de los materiales con el objetivo de verificar la introducción de nuevos grupos funcionales durante el proceso de modificación. En el caso de la funcionalización del COP con grupos aldehído (reactivo **1**),

es de esperar una importante disminución del contenido de N del material, ya que el reactivo incorporado no contiene ese elemento en su composición. Por otra parte, la presencia de dos átomos de oxígeno por cada molécula de **1** introducida aumenta el contenido final de oxígeno en el sólido, lo que debería producir también una disminución del C final. Como se aprecia en la **Tabla 5.2**, el material COF-CHO presenta una disminución en los contenidos de C y N en comparación con el material de partida, lo que está de acuerdo con la tendencia esperada.

Tabla 5.2. Análisis elemental de los materiales post-modificados del TPAB-OMEPDA.

Material	N(%)	H(%)	C(%)
TAPB-OMePDA	7,4	5,2	80,0
COF-CHO	3,0	5,2	66,2
COF-Im	8,0	4,4	67,8

Por su parte, la incorporación de grupos imidazol en el COP implica la adición de dos átomos de nitrógeno por cada molécula del reactivo **2** introducida, lo que debería producir un aumento significativo del contenido final de N, acompañado también de una disminución del contenido de C. De nuevo, los datos presentados en la **Tabla 5.2** son compatibles con la funcionalización del COP con grupos imidazol. No obstante, el aumento relativamente modesto del contenido final de N en la muestra COF-Im con respecto al material de partida (8,0 frente a 7,4 % en peso de N) hace pensar que el grado de funcionalización conseguido es bajo. Del mismo modo que, en la reacción de post-modificación del COF-CHO, la incorporación de 1-vinilimidazol en los COPs se basa en la reacción de tipo Povarov, que es una reacción de cicloadición Diels-Alder entre el grupo vinilo del 1-vinilimidazol y el grupo imina en el COP. En este caso, el grupo vinilo del 1-vinilimidazol reacciona con el grupo imina que ya está presente en la estructura del COP para formar una nueva estructura cíclica. En este proceso, el grupo vinilo (un dienófilo) del 1-vinilimidazol se une al grupo imina (un dieno) en una reacción de tipo Povarov, formando un anillo triazo. Este tipo de reacción es conocida por su capacidad para

formar estructuras cíclicas complejas a partir de los reactivos mencionados, donde como resultado el contenido de nitrógeno en el COP aumenta debido a la introducción de los grupos imidazol, mientras que el contenido de carbono disminuye porque algunos átomos de carbono en los enlaces carbono-carbono del COP original se utilizan para formar los nuevos enlaces en la estructura cíclica [75].

Los espectros de absorción FTIR de los COPs estudiados se muestran en la **Figura 5.14**. En el espectro del COP original, las bandas características incluyen una banda de absorción en la región de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al nodo de tensión de los enlaces imina ($\text{C}=\text{N}$). La presencia de bandas en la región de $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ indica vibraciones de flexión de los enlaces imina. Tras la modificación post-síntesis con grupos aldehídos terminales, se observa una disminución considerable en las bandas relacionadas con los enlaces imina, sugiriendo una alteración en la estructura química del material. Además, la aparición de nuevas bandas en la región de $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, característica de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ de los aldehídos y el ensanchamiento de las bandas en la región de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, confirma la introducción exitosa de estos grupos funcionales en la muestra COF-CHO. Por tanto, el análisis FT-IR permite confirmar que la funcionalización ha tenido lugar con éxito en el caso del material con grupos aldehído. Sin embargo, en el caso del COP con grupos imidazol los resultados no son concluyentes, ya que no se aprecian cambios significativos en el espectro obtenido de la muestra COF-Im con respecto al material de partida. Esto es debido a la similitud con las bandas de vibración ya existentes en el COP original y posiblemente a un bajo grado de funcionalización, como ya hemos comentado.

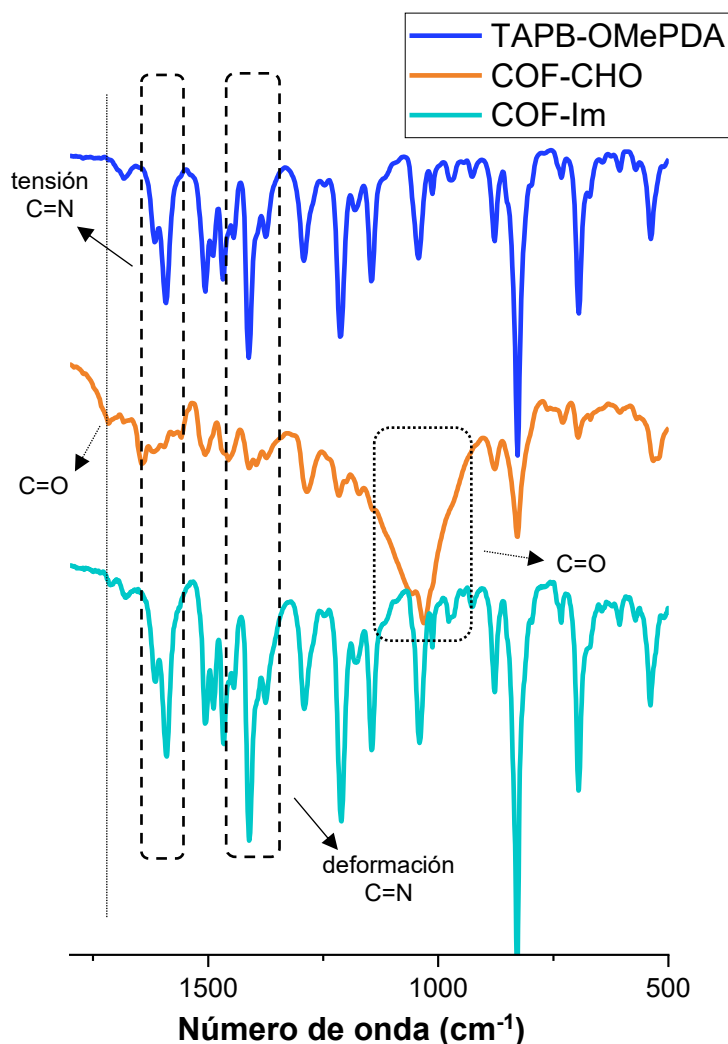


Figura 5.14 Espectros FT-IR del TPAB-OMePDA y de los COP funcionalizados.

El espectro de ^{13}C CP-MAS RMN correspondiente al material TPAB-OMePDA mostrado en la **Figura 5.15** presenta un grupo complejo de señales entre 100 y 160 ppm que corresponden es su conjunto a los átomos de carbono sp^2 asociados a enlaces aromáticos del material, incluyendo las uniones imina, así como una señal bien definida a 52 ppm debida a los grupos metoxi. Por su parte, el espectro del compuesto COF-CHO presenta claras diferencias, La zona del

espectro de 100-160 ppm se vuelve más compleja, y aparecen nuevas señales anchas a campo alto en torno a 70-80, 56 y 20-45 ppm, acompañando a la señal original de los grupos metoxi, más estrecha y mejor definida. Estas señales son debidas a los nuevos centros del material introducidos al funcionalizar el COP con el derivado de dihidropirano. Sin embargo, cabe destacar que no se distingue ninguna señal clara en torno a 200 ppm, donde cabría esperar la presencia de los grupos aldehído. A pesar de ello, el espectro RMN de la muestra COF-CHO evidencia que ha tenido lugar una clara transformación química del material durante la reacción de modificación post-síntesis.

Por el contrario, el espectro RMN de la muestra COF-Im presenta muy pocas diferencias con respecto al del material original, más allá de una estructura algo más compleja del grupo de señales de carbonos sp^2 . Aunque resulta imposible distinguir ninguna señal que pueda atribuirse inequívocamente a la presencia de los grupos imidazol. Todo ello nos hace concluir que, o bien no ha tenido lugar con éxito la funcionalización del COP de partida, o, en cualquier caso, el grado de funcionalización es bajo, en línea con los resultados análisis elemental y FTIR ya comentados.

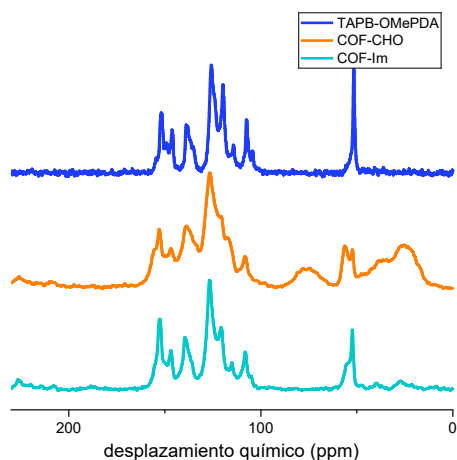


Figura 5.15 Espectros de ^{13}C -CP-MAS RMN de los materiales COF-CHO y COF-Im funcionalizados a partir del COP TAPB-OMePDA.

Por último, el análisis termogravimétrico confirma que tanto el material de partida como los modificados presentan una resistencia térmica relativamente elevada. Tal y como se observa en la **Figura 5.16**, la estabilidad térmica de los materiales modificados se mantiene hasta el rango de 300 – 400 °C debido a la robustez de los enlaces covalentes, contribuyendo significativamente a la integridad estructural de los materiales incluso en presencia de las modificaciones realizadas en la estructura del COP.

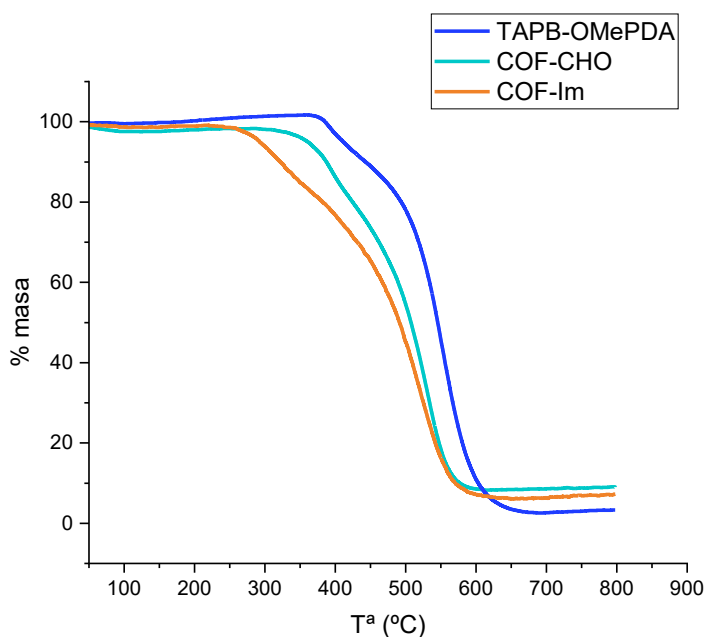


Figura 5.16 Análisis termogravimétrico del TPAB-OMEPPDA y sus post-modificaciones.

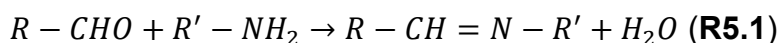
5.2.2 Futuras vías de funcionalización adaptadas a aplicaciones específicas

Los resultados obtenidos en el presente capítulo de la tesis doctoral han demostrado la correcta obtención de materiales funcionalizados con grupos aldehído e imidazol (COF-CHO y COF-Im) terminal basados en COPs. Estas rutas de modificación post-síntesis aportan una base investigadora sólida para ser utilizada como materiales plataforma en una

infinidad de aplicaciones específicas, gracias a la versatilidad y reactividad que poseen ambos grupos funcionales, permitiendo su incorporación en una segunda etapa de funcionalización.

El grupo aldehído, en particular, destaca por su gran reactividad con una amplia diversidad de reactivos. Entre las principales reacciones que puede llevar a cabo el grupo aldehído, se encuentran:

- **Condensación con aminas:** En esta reacción, el grupo aldehído reacciona con una amina primaria, generando una imina y liberando una molécula de agua, tal y como se observa en la **reacción R5.1**. Este tipo de reacción es bastante eficiente y directa, facilitando la modificación del sólido con grupos nitrogenados.



Los materiales tipo COPs funcionalizados con compuestos de amina pueden ser utilizados como catalizadores básico, tal y como detallan Das et al.[84] para llevar a cabo con un rendimiento del 99 % la reacción de condensación Knoevenagel. Además, otros investigadores como Xu et al.[85] se han centrado en el uso de aminas quirales, por ejemplo, L-aminoácidos, como eficientes organocatalizadores asimétricos en las reacciones de Mannich y la adición de Michael para obtener productos con alta enantioselectividad en procesos industriales.

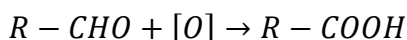
- **Reducción a alcoholes primarios:** Esta reacción implica la reducción del grupo aldehído a un alcohol primario mediante un agente reductor como el borohidruro de sodio ($NaBH_4$).



En este contexto, es posible encontrar materiales tipo COP funcionalizados con grupos hidroxilo terminal, como los

trabajos descritos por Wang et al.[86] y Liu et al.[87], los cuales hacen uso de este tipo de materiales para la captura de metales pesados contaminantes como el mercurio (Hg) o el uranio (U) en aguas residuales. De este modo, la adsorción se ve favorecida por capacidad de los grupos hidroxilo distribuidos a lo largo de la estructura porosa del COP de formar puentes de hidrógeno, lo que proporciona una gran cantidad de sitios activos para la interacción con los iones metálicos.

- **Oxidación a ácidos carboxílicos:** En esta reacción, el grupo aldehído es oxidado para formar un ácido carboxílico. Esto puede realizarse mediante oxidantes suaves como el peróxido de hidrógeno o reactivos más potentes como el permanganato de potasio.



En su trabajo, Li et al.[88] han llevado a cabo un estudio sobre la síntesis y caracterización de dos compuestos de COPs funcionalizados con grupos carboxílicos terminales, denominados COOH-COF-1 y COOH-COF-2. Estos materiales demostraron una notable estabilidad química y térmica, además de exhibir comportamientos intrínsecos de conductividad eléctrica excepcionales. Especialmente destacable es el rendimiento del COOH-COF-2, que alcanza una conductividad protónica de $2,6 \cdot 10^{-3}$ S/cm a 353 K y 98 % de humedad relativa, estableciendo un récord entre todos los COPs funcionalizados con ácidos reportados hasta la fecha.

Por otro lado, en esta tesis doctoral se ha sintetizado un material llamado COF-Im, orientado a establecer una ruta de funcionalización post-síntesis adecuada para la obtención de COPs con propiedades de intercambio iónico. Esta estrategia ofrece un gran potencial para desarrollar materiales que puedan actuar como intercambiadores iónicos sólidos y/o adsorbentes selectivos, tal y como Ding et al.[89] demostraron con el material COF-IL basado en líquidos iónicos, capaz de adsorber selectivamente el CO₂ frente a N₂ y CH₄ en condiciones ambientales. Por tanto, siguiendo el camino de investigaciones como esta se pretenderá continuar con

estrategias de funcionalización post-síntesis basados en el COF-CHO y el COF-Im contribuyendo a soluciones innovadores en los ámbitos y aplicaciones de interés industrial descritos.

5.3 Conclusiones

En este capítulo, se ha comenzado a explorar las post-modificaciones sintéticas del COP TPAB-OMePDA, centrándose en la introducción de grupos funcionales mediante la incorporación de aldehídos, e imidazoles terminales en su estructura. Estas estrategias de modificación ofrecen una vía prometedora para ajustar selectivamente las propiedades químicas del COP TPAB-OMePDA y adaptar su afinidad hacia compuestos específicos.

A pesar de los avances iniciales en el estudio de las modificaciones post-síntesis del COP-TPAB-OMePDA, se reconoce que aún existe un amplio espectro de investigación por explorar. En particular, las etapas de funcionalización estudiadas, incluyendo la introducción de grupos aldehído e imidazol, han sido afianzadas como plataformas sintéticas de partida. De este modo, la funcionalización con grupos aldehído permitirá realizar reacciones diversas, como condensaciones con aminas y reducciones a alcoholes, que pueden aportar un gran portfolio de posibilidades. Además, el material COF-Im podrá ser un precursor ideal para el desarrollo de materiales con propiedades de intercambio iónico y adsorción selectiva de gases.

5.4 Referencias

1. Jarju, J.J.; Lavender, A.M.; Espiña, B.; Romero, V.; Salonen, L.M. Covalent Organic Framework Composites: Synthesis and Analytical Applications. *Molecules* **2020**, *25*, 5404.
2. Zhang, Y.; Huang, Z.; Ruan, B.; Zhang, X.; Jiang, T.; Ma, N.; Tsai, F.C. Design and Synthesis of Polyimide Covalent Organic Frameworks. *Macromol Rapid Commun* **2020**, *41*, 2000402.

3. Yue, Y.; Ji, D.; Liu, Y.; Wei, D. Chemical Sensors Based on Covalent Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202302474.
4. Qian, C.; Teo, W.L.; Gao, Q.; Wu, H.; Liao, Y.; Zhao, Y. Polycrystalline Covalent Organic Frameworks. *Mater. Today* **2023**, *71*, 91–107.
5. Lohse, M.S.; Bein, T.; Lohse, M.S.; Bein, T. Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications. *Adv Funct Mater* **2018**, *28*, 1705553.
6. Cao, C.; Wang, H.; Wang, M.; Liu, Y.; Zhang, Z.; Liang, S.; Yuhan, W.; Pan, F.; Jiang, Z. Conferring Efficient Alcohol Dehydration to Covalent Organic Framework Membranes via Post-Synthetic Linker Exchange. *J Memb Sci* **2021**, *630*, 119319.
7. Zhang, J.; Luo, D.; Xiao, H.; Zhao, H.; Ding, B.; Dou, H.; Zhang, X. Post-Synthetic Covalent Organic Framework to Improve the Performance of Solid-State Li⁺ Electrolytes. *ACS Appl Mater Interfaces* **2023**, *15*, 34704–34710.
8. Gui, B.; Liu, X.; Cheng, Y.; Zhang, Y.; Chen, P.; He, M.; Sun, J.; Wang, C. Tailoring the Pore Surface of 3D Covalent Organic Frameworks via Post-Synthetic Click Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113852.
9. Dutta, T.K.; Patra, A. Post-Synthetic Modification of Covalent Organic Frameworks through in Situ Polymerization of Aniline for Enhanced Capacitive Energy Storage. *Chem Asian J* **2021**, *16*, 158–164.
10. Chen, R.; Zhao, J.; Yu, Z.; Cong, M.; Wang, Y.; Wang, M.; Li, G.; Li, Z.; Zhao, Y. Post-Synthetic Fully π -Conjugated Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks for High-Performance Lithium Storage. *ACS Appl Mater Interfaces* **2023**, *15*, 830–837.
11. Fernandes, S.P.S.; Frey, L.; Cid-Seara, K.M.; Oliveira, O.; Guldris, N.; Carbó-Argibay, E.; Rodríguez-Abreu, C.; Kolen'ko, Y. V.; Silva, A.M.S.; Medina, D.D.; Salonen, L.M.; A Post-Synthetic Modification Strategy for the Synthesis of Pyrene-Fused Azaacene Covalent Organic Frameworks. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *343*, 112162.
12. Wang, X.; Wu, J.; Liu, X.; Qiu, X.; Cao, L.; Ji, Y. Enhanced Chiral Recognition Abilities of Cyclodextrin Covalent Organic Frameworks via Chiral/Achiral Functional Modification. *ACS Appl Mater Interfaces* **2022**, *14*, 25928–25936.

13. Arora, N.; Flores, C.; Senarathna, M.C.; Thompson, C.M.; Smaldone, R.A.; Arora, N.; Flores, C.; Senarathna, M.C.; Thompson, C.M. Design, Synthesis, and Applications of Mesoporous Covalent Organic Frameworks. *CCS Chemistry* **2024**, 1–12.
14. Wang, K.; Zhang, H.; Xiao, Y.; Ren, S.; Wang, Y.; Li, L. Efficient Exfoliation of Covalent Organic Frameworks by a Facile Thiol-Ene Reaction. *Chem. Eng. J.* **2023**, *454*, 140283.
15. Cao, C.; Wang, H.; Wang, M.; Liu, Y.; Zhang, Z.; Liang, S.; Yuhan, W.; Pan, F.; Jiang, Z. Conferring Efficient Alcohol Dehydration to Covalent Organic Framework Membranes via Post-Synthetic Linker Exchange. *J Memb Sci* **2021**, *630*, 119319.
16. Cui, Y.; Miao, Z.; Liu, Q.; Jin, F.; Zhai, Y.; Zhang, L.; Wang, W.; Wang, K.; Liu, G.; Zeng, Y. Construction of a Three-Dimensional Covalent Organic Framework via the Linker Exchange Strategy. *Chem Res Chin Univ* **2022**, *38*, 402–408.
17. Hu, J.; Gupta, S.K.; Ozdemir, J.; Beyzavi, M.H. Applications of Dynamic Covalent Chemistry Concept toward Tailored Covalent Organic Framework Nanomaterials: A Review. *ACS Appl Nano Mater* **2020**, *3*, 6239–6269.
18. Shreeraj, G.; Giri, A.; Patra, A. Pushing the Boundaries of Covalent Organic Frameworks through Postsynthetic Linker Exchange. *ChemNanoMat* **2024**, *10*, e202300398.
19. Zhai, Y.; Liu, G.; Jin, F.; Zhang, Y.; Gong, X.; Miao, Z.; Li, J.; Zhang, M.; Cui, Y.; Zhang, L.; Liu, Y.; Zhang, H.; Xhao, Y.; Zeng, Y.; Construction of Covalent-Organic Frameworks (COFs) from Amorphous Covalent Organic Polymers via Linkage Replacement. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17679–17683.
20. Qian, C.; Qi, Q.Y.; Jiang, G.F.; Cui, F.Z.; Tian, Y.; Zhao, X. Toward Covalent Organic Frameworks Bearing Three Different Kinds of Pores: The Strategy for Construction and COF-to-COF Transformation via Heterogeneous Linker Exchange. *J Am Chem Soc* **2017**, *139*, 6736–6743.
21. Dippold, V.; Vogl, S.; Grüneberg, J.; Thomas, A. Linker Exchange as Facile Method for Post-Synthetic Modification of β -Ketoenamine-Linked Covalent Organic Frameworks. *Macromol Rapid Commun* **2023**, *44*, 2300046.
22. Chen, L.; Huang, M.; Chen, B.; Gong, C.; Li, N.; Cheng, H.; Chen, Y.; Peng, Y.; Xu, G. Two-Dimensional Covalent

- Organic Framework Nanosheets: Synthesis and Energy-Related Applications. *Chin Chem Lett* **2022**, 33, 2867–2882.
23. Khayum, M.A.; Kandambeth, S.; Mitra, S.; Nair, S.B.; Das, A.; Nagane, S.S.; Mukherjee, R.; Banerjee, R. Chemically Delaminated Free-Standing Ultrathin Covalent Organic Nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 15604–15608.
 24. Burke, D.W.; Sun, C.; Castano, I.; Flanders, N.C.; Evans, A.M.; Vitaku, E.; McLeod, D.C.; Lambeth, R.H.; Chen, L.X.; Gianneschi, N.C.; Dichtel, W.D.; R.; Acid Exfoliation of Imine-Linked Covalent Organic Frameworks Enables Solution Processing into Crystalline Thin Films. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 5165–5171.
 25. Li, L.; Ma, Y.; Yang, H.; Wu, N.; Peng, L.; Wang, J. Dual Role of Ligand for Porphyrin-Based Covalent Organic Framework Exfoliation and Turn-Up Fluorescence Sensing. *ACS Appl Polym Mater* **2022**, 5, 790.
 26. Wang, K.; Zhang, H.; Xiao, Y.; Ren, S.; Wang, Y.; Li, L. Efficient Exfoliation of Covalent Organic Frameworks by a Facile Thiol-Ene Reaction. *Chem. Eng. J.* **2023**, 454, 140283.
 27. Rejali, N.A.; Dinari, M.; Wang, Y. Post-Synthetic Modifications of Covalent Organic Frameworks (COFs) for Diverse Applications. *Chem. Commun.* **2023**, 59, 11631–11647.
 27. Arora, N.; Flores, C.; Senarathna, M.C.; Thompson, C.M.; Smaldone, R.A.; Arora, † N; Flores, C.; Senarathna, M.C.; Thompson, C.M. Design, Synthesis, and Applications of Mesoporous Covalent Organic Frameworks. *CCS Chemistry* **2023**, 6, 57–68.
 28. Jia, B.; Zheng, Y.; Li, Z.; Xu, K.; Wang, H.; Cheng, L.; Wang, H.; Liu, Z.; Zahng, R.; Jiang, Z.; Polyelectrolyte Intercalated Two-Dimensional Covalent Organic Framework Membranes for Efficient Desalination. *Desalination* **2024**, 591, 118046.
 29. Alihosseini, M.; Neek-Amal, M. Single Atom Intercalation in 2D Triazine-Based (g-C₆N₆) and Boroxine-Based (B₆O₆) Porous Covalent Organic Framework Bilayers and Heterostructures. *J. Appl. Phys.* **2024**, 135, 244301.
 30. Shi, J.L.; Feng, K.; Hao, H.; Ku, C.; Sit, P.H.L.; Teoh, W.Y.; Lang, X. Lang, X. 2D Sp² Carbon-Conjugated Covalent Organic Framework with Pyrene-Tethered TEMPO Intercalation for Photocatalytic Aerobic Oxidation of Sulfides into Sulfoxides. *Solar RRL* **2022**, 6, 2100608.

31. Sui, X.; Yuan, Z.; Liu, C.; Wei, L.; Xu, M.; Liu, F.; Montoya, A.; Goh, K.; Chen, Y. Graphene Oxide Laminates Intercalated with 2D Covalent-Organic Frameworks as a Robust Nanofiltration Membrane. *J. Mater. Chem. A*. **2020**, *8*, 9713–9725.
32. Wang, R.; Lyu, H.; Poon Ho, G.S.H.; Chen, H.; Yuan, Y.; Bang, K.T.; Kim, Y. Highly Conductive Covalent–Organic Framework Films. *Small* **2024**, *20*, 2306634.
33. Hu, H.; Yan, Q.; Ge, R.; Gao, Y. Covalent Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts. *Chin. J. Catal.* **2018**, *39*, 1167–1179.
34. Cheng, H.Y.; Wang, T. Covalent Organic Frameworks in Catalytic Organic Synthesis. *Adv Synth Catal* **2021**, *363*, 144–193.
35. Zhu, L.; Zhang, Y.B. Crystallization of Covalent Organic Frameworks for Gas Storage Applications. *Molecules* **2017**, *22*, 1149.
36. Xiong, S.; Li, L.; Dong, L.; Tang, J.; Yu, G.; Pan, C. Covalent-Organic Frameworks (COFs)-Based Membranes for CO₂ Separation. *J. CO₂ Util.* **2020**, *41*, 101224.
37. Yusran, Y.; Guan, X.; Li, H.; Fang, Q.; Qiu, S. Postsynthetic Functionalization of Covalent Organic Frameworks. *Ntl. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 170–190.
38. Nagai, A.; Guo, Z.; Feng, X.; Jin, S.; Chen, X.; Ding, X.; Jiang, D. Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 1–8.
39. Haase, F.; Troschke, E.; Savasci, G.; Banerjee, T.; Duppel, V.; Dörfler, S.; Grundei, M.M.J.; Burow, A.M.; Ochsenfeld, C.; Kaskel, S.; Lotsch, B.V. Topochemical Conversion of an Imine- into a Thiazole-Linked Covalent Organic Framework Enabling Real Structure Analysis. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–10.
40. Guo, L.; Jia, S.; Diercks, C.S.; Yang, X.; Alshimmri, S.A.; Yaghi, O.M. Amidation, Esterification, and Thioesterification of a Carboxyl-Functionalized Covalent Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2023–2027.
41. Guo, Y.; Zou, X.; Li, W.; Hu, Y.; Jin, Z.; Sun, Z.; Gong, S.; Guo, S.; Yan, F. High-Density Sulfonic Acid-Grafted Covalent Organic Frameworks with Efficient Anhydrous Proton Conduction. *J Mater Chem A Mater* **2022**, *10*, 6499–6507.

42. Kim, Y.H.; Kim, N.; Seo, J.M.; Jeon, J.P.; Noh, H.J.; Kweon, D.H.; Ryu, J.; Baek, J.B. Benzothiazole-Based Covalent Organic Frameworks with Different Symmetrical Combinations for Photocatalytic CO₂ Conversion. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 8705–8711.
43. Paul, R.; Chandra Shit, S.; Mandal, H.; Rabeah, J.; Kashyap, S.S.; Nailwal, Y.; Shinde, D.B.; Lai, Z.; Mondal, J. Benzothiazole-Linked Metal-Free Covalent Organic Framework Nanostructures for Visible-Light-Driven Photocatalytic Conversion of Phenylboronic Acids to Phenols. *ACS Appl Nano Mater* **2021**, *4*, 11732–11742.
44. Wan, H.; Wang, S.; Chen, H.; Chen, L.; Song, Y.; Wang, L. Fluorescent Benzothiazole-Based Covalent-Organic Frameworks with Intramolecular Dual “Lock” for Ratiometric Detection of Fenthion. *Mater Today Chem* **2022**, *26*, 101178.
45. Li, Y.; Zuo, K.; Gao, T.; Wu, J.; Su, X.; Zeng, C.; Xu, H.; Hu, H.; Zhang, X.; Gao, Y. Bimetallic Docked Covalent Organic Frameworks with High Catalytic Performance towards Coupling/Oxidation Cascade Reactions. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 4874–4882.
46. He, M.; Ye, Z.; Lin, G.; Yin, S.; Huang, X.; Zhou, X.; Yin, Y.; Gui, B.; Wang, C. Research Progress of Porphyrin-Based Covalent Organic Frameworks in Photocatalysis. *Acta Chimi. Sin.* **2023**, *81*, 784.
47. Oudi, S.; Oveisi, A.R.; Daliran, S.; Khajeh, M.; Dhakshinamoorthy, A.; García, H. A Porphyrin-Based Covalent Organic Framework as Metal-Free Visible-LED-Light Photocatalyst for One-Pot Tandem Benzyl Alcohol Oxidation/Knoevenagel Condensation. *Nanomaterials* **2023**, *13*, 558.
48. Shan, Z.; Sun, Y.; Wu, M.; Zhou, Y.; Wang, J.; Chen, S.; Wang, R.; Zhang, G. Metal-Porphyrin-Based Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Electrocatalytic Nitrogen Reduction. *Appl. Catal. B* **2024**, *342*, 123418.
49. He, T.; Zhao, Z.; Liu, R.; Liu, X.; Ni, B.; Wei, Y.; Wu, Y.; Yuan, W.; Peng, H.; Jiang, Z.; Zhao, Y. Porphyrin-Based Covalent Organic Frameworks Anchoring Au Single Atoms for Photocatalytic Nitrogen Fixation. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 6057–6066.

50. Wang, C.; Shan, Y.T.; Zheng, W.H.; Zhang, M.; Su, Z.M. Two-Dimensional Graphdiyne Analogue Containing Mo-Coordinated Porphyrin Covalent Organic Framework as a High-Performance Electrocatalyst for Nitrogen Fixation. *Appl Surf Sci* **2022**, *580*, 152359.
51. Li, X.; Zhang, C.; Cai, S.; Lei, X.; Altoe, V.; Hong, F.; Urban, J.J.; Ciston, J.; Chan, E.M.; Liu, Y. Facile Transformation of Imine Covalent Organic Frameworks into Ultrastable Crystalline Porous Aromatic Frameworks. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1-8.
52. Liang, Y.; Xia, M.; Zhao, Y.; Wang, D.; Li, Y.; Sui, Z.; Xiao, J.; Chen, Q. Functionalized Triazine-Based Covalent Organic Frameworks Containing Quinoline via Aza-Diels-Alder Reaction for Enhanced Lithium-Sulfur Batteries Performance. *J Colloid Interface Sci* **2022**, *608*, 652–661.
53. Xue, R.; Liu, Y.S.; Guo, H.; Yang, W.; Yang, G.Y. Chemical Conversion of Imine- into Quinoline-Linked Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic Oxidation. *J Colloid Interface Sci* **2024**, *655*, 709–716.
54. Zhao, Y.; Yang, Y.; Xia, T.; Tian, H.; Li, Y.; Sui, Z.; Yuan, N.; Tian, X.; Chen, Q. Pyrimidine-Functionalized Covalent Organic Framework and Its Cobalt Complex as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem* **2021**, *14*, 4556–4562.
55. Lyu, H.; Li, H.; Hanikel, N.; Wang, K.; Yaghi, O.M. Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture from Air. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 12989-12995.
56. Liu, F.; Wang, S.; Hu, Z.; Hu, B. Post-Synthetically Functionalized Covalent Organic Frameworks for Highly Efficient Recovery of Gold from Leaching Liquor of Electronic Waste. *Sep. Purif. Technol.* **2024**, *329*, 125218.
57. Wang, P.; Xu, Q.; Li, Z.; Jiang, W.; Jiang, Q.; Jiang, D.; Exceptional Iodine Capture in 2D Covalent Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1801991.
58. Sun, Y.; Wang, S.; Li, Y.; Lu, H.; Zhu, M.; Liu, X.; Chen, Z. Covalent Organic Frameworks (COF) Materials for Selective Radionuclides Removal from Water. *J Radioanal Nucl Chem* **2023**, *332*, 1101–1111.
59. Saeed, T.; Naeem, A.; Ahmad, B.; Ahmad, S.; Afridi, S.; Khan, F.; Din, I.U.; Khan, N.H. Covalent Organic Frameworks

- for CO₂ Adsorption: Fundamentals, Structural Features and Synthesis. *J. Porous Mater.* **2023**, 31, 33–48.
60. Maschita, J.; Banerjee, T.; Lotsch, B. V. Direct and Linker-Exchange Alcohol-Assisted Hydrothermal Synthesis of Imide-Linked Covalent Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2022**, 34, 2249–2258.
 61. Martín-Illán, J.; Sierra, L.; Guillem-Navajas, A.; Suárez, J.A.; Royuela, S.; Rodríguez,-San-Miguel, D.; Maspoch, D.; Ocón, P.; Zamora, F. β -Ketoenamine-Linked Covalent Organic Frameworks Synthesized via Gel-to-Gel Monomer Exchange Reaction: From Aerogel Monoliths to Electrodes for Supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 2403567.
 62. Cui, W.R.; Zhang, C.R.; Jiang, W.; Liang, R.P.; Qiu, J.D. Covalent Organic Framework Nanosheets for Fluorescence Sensing via Metal Coordination. *ACS Appl Nano Mater* **2019**, 2, 5342–5349.
 63. Li, L.; Ma, Y.; Yang, H.; Wu, N.; Peng, L.; Wang, J. Dual Role of Ligand for Porphyrin-Based Covalent Organic Framework Exfoliation and Turn-Up Fluorescence Sensing. *ACS Appl Polym Mater* **2022**, 5, 784–790.
 64. Chen, L.; Huang, M.; Chen, B.; Gong, C.; Li, N.; Cheng, H.; Chen, Y.; Peng, Y.; Xu, G. Two-Dimensional Covalent Organic Framework Nanosheets: Synthesis and Energy-Related Applications. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, 33-2867-2882.
 65. Bunck, D.N.; Dichtel, W.R. Bulk Synthesis of Exfoliated Two-Dimensional Polymers Using Hydrazone-Linked Covalent Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14952-14955.
 66. Chandra, S.; Kandambeth, S.; Biswal, B.P.; Lukose, B.; Kunjir, S.M.; Chaudhary, M.; Babarao, R.; Heine, T.; Banerjee, R. Chemically Stable Multilayered Covalent Organic Nanosheets from Covalent Organic Frameworks via Mechanical Delamination. *J Am Chem Soc* **2013**, 135, 17853–17861.
 67. Zhu, Y.L.; Fu, C.L.; Li, Z.W.; Sun, Z.Y. A Controlling Parameter of Topological Defects in Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks. *Nanoscale* **2020**, 12, 22107-22115.
 68. Zhu, Y.L.; Fu, C.L.; Li, Z.W.; Sun, Z.Y. Building Block Design for Minimizing Defects in the Construction of Two-

- Dimensional Covalent Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, 11, 179-183.
69. Li, H.; Brédas, J.L. Large Out-of-Plane Deformations of Two-Dimensional Covalent Organic Framework (COF). *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 4215-4220.
 70. Schwarz, D.; Acharjya, A.; Ichangi, A.; Kochergin, Y.S.; Lyu, P.; Opanasenko, M.V.; Tarábek, J.; Vacek Chocholoušová, J.; Vacek, J.; Schmidt, J.; Čejka, J.; Nachtigall, P.; Thomas, A.; Bojdys, M.J. Tuning the Porosity and Photocatalytic Performance of Triazine-Based Graphdiyne Polymers through Polymorphism. *ChemSusChem* **2019**, 12, 194-199.
 71. Schneemann, A.; Dong, R.; Schwotzer, F.; Zhong, H.; Senkovska, I.; Feng, X.; Kaskel, S. 2D Framework Materials for Energy Applications. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 1600-1619.
 72. Nicks, J.; Zhang, J.; Foster, J.A. Tandem Catalysis by Ultrathin Metal–Organic Nanosheets Formed through Post-Synthetic Functionalisation of a Layered Framework. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 8788-8791.
 73. Arora, N.; Flores, C.; Senarathna, M.C.; Thompson, C.M.; Smaldone, R.A. Design, Synthesis, and Applications of Mesoporous Covalent Organic Frameworks. *CCS Chem.* **2023**, 6, 57-68.
 74. Zhang, T.; Fu, X.; Wu, C.; Tan, F.J.; Liu, Y.; Xia, S. Facile Fabrication of Covalent Organic Framework Composite Membranes via Interfacial Polymerization for Enhanced Separation and Anti-Fouling Performance. *J Environ Chem Eng* **2021**, 9, 106807.
 75. Xu, H.; Gao, J.; Jiang, D. Stable, Crystalline, Porous, Covalent Organic Frameworks as a Platform for Chiral Organocatalysts. *Nat Chem* **2015**, 7, 905–912.
 76. Chen, X.; Addicoat, M.; Jin, E.; Xu, H.; Hayashi, T.; Xu, F.; Huang, N.; Irle, S.; Jiang, D. Designed Synthesis of Double-Stage Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks. *Sci. Rep.* **2015**, 5, 1-19.
 77. Zhu, D.; Verduzco, R. Ultralow Surface Tension Solvents Enable Facile COF Activation with Reduced Pore Collapse. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, 12, 33121–33127.
 78. Feriante, C.H.; Jhulki, S.; Evans, A.M.; Dasari, R.R.; Slicker, K.; Dichtel, W.R.; Marder, S.R.; Rapid Synthesis of High Surface Area Imine-Linked Two-Dimensional Covalent

- Organic Frameworks by Avoiding Pore Collapse During Isolation., *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 1905776.
79. Das, P.; Roeser, J.; Thomas, A. Solar Light Driven H₂O₂ Production and Selective Oxidations Using a Covalent Organic Framework Photocatalyst Prepared by a Multicomponent Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202304349.
 80. Zhao, Y.; Yang, Y.; Xia, T.; Tian, H.; Li, Y.; Sui, Z.; Yuan, N.; Tian, X.; Chen, Q. Pyrimidine-Functionalized Covalent Organic Framework and Its Cobalt Complex as an Efficient Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *ChemSusChem* **2021**, 14, 4556–4562.
 81. Zhang, J.; Luo, D.; Xiao, H.; Zhao, H.; Ding, B.; Dou, H.; Zhang, X. Post-Synthetic Covalent Organic Framework to Improve the Performance of Solid-State Li⁺ Electrolytes. *ACS Appl Mater Interfaces* **2023**, 15, 34704–34710.
 82. Li, C.; Ma, Y.; Liu, H.; Tao, L.; Ren, Y.; Chen, X.; Li, H.; Yang, Q. Asymmetric Photocatalysis over Robust Covalent Organic Frameworks with Tetrahydroquinoline Linkage. *Chin. J. Catal.* **2020**, 41, 1288–1297.
 83. Povarov, L.S. α -UNSATURATED ETHERS AND THEIR ANALOGUES IN REACTIONS OF DIENE SYNTHESIS. *Rus. Chem. Rev.* **1967**, 36, 656.
 84. Das, D.D.; Sayari, A. Amine Grafted Pore-Expanded MCM-41 as Base Catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, 170, 1197–1204.
 85. Xu, L.W.; Luo, J.; Lu, Y. Asymmetric Catalysis with Chiral Primary Amine-Based Organocatalysts. *Chem. Commun.* **2009**, 1807–1821.
 86. Wang, W.; Gong, M.; Zhu, D.; Vakili, M.; Gholami, Z.; Jiang, H.; Zhou, S.; Qu, H. Post-Synthetic Thiol Modification of Covalent Organic Frameworks for Mercury(II) Removal from Water. *Env. Sci. Ecotechnol.* **2023**, 14, 100236.
 87. Liu, X.; Wang, X.; Jiang, W.; Zhang, C.R.; Zhang, L.; Liang, R.P.; Qiu, J.D. Covalent Organic Framework Modified Carbon Nanotubes for Removal of Uranium (VI) from Mining Wastewater. *Chem. Eng. J.* **2022**, 450, 138062.
 88. Li, J.; Wang, J.; Shui, F.; Yi, M.; Zhang, Z.; Liu, X.; Zhang, L.; You, Z.; Yang, R.; Yang, S.; Li, B.; Bu, X. Superhigh Intrinsic Proton Conductivity in Densely Carboxylic Covalent Organic Framework. *Chin. Chem. Lett.* **2023**, 34, 107917.

89. Ding, L.G.; Yao, B.J.; Li, F.; Shi, S.C.; Huang, N.; Yin, H.B.; Guan, Q.; Dong, Y. Bin Ionic Liquid-Decorated COF and Its Covalent Composite Aerogel for Selective CO₂ Adsorption and Catalytic Conversion. *J. Mater. Chem. A Mater.* **2019**, *7*, 4689-4698.

Capítulo 6. Métodos experimentales

6.1 Técnicas de caracterización

En el ámbito de la investigación científica y tecnológica, la caracterización de materiales y sistemas es un pilar fundamental que permite comprender sus propiedades, estructura y comportamiento bajo diversas condiciones. Este capítulo aborda las técnicas de caracterización que se han utilizado en el presente estudio para investigar y evaluar las propiedades de los materiales o sistemas en cuestión. A través de un análisis detallado de estas técnicas, se proporciona una base sólida para la interpretación de los resultados experimentales y la validación de los modelos teóricos.

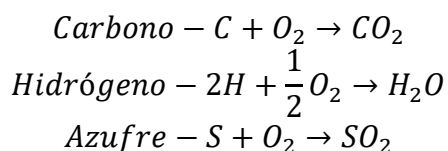
La caracterización de materiales es una disciplina que abarca una amplia variedad de técnicas y metodologías, cada una diseñada para proporcionar información específica sobre diferentes aspectos de un material, como su composición química, estructura cristalina, morfología, propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, entre otras. Estas técnicas se dividen generalmente en dos categorías principales: técnicas destructivas y no destructivas. Las primeras, como análisis elemental o el análisis termogravimétrico (TGA), requieren la alteración o incluso la destrucción del material para obtener la información deseada. Por otro lado, las técnicas no destructivas, como la difracción de rayos X (DRX) o la espectroscopía infrarroja (FTIR), permiten caracterizar el material sin modificar su estructura o propiedades.

De este modo, en este capítulo se describe en detalle las técnicas de caracterización utilizadas en el marco de esta investigación, justificando su elección y relevancia en función de los objetivos del estudio. Se abordan aspectos fundamentales como el fundamento y el principio de funcionamiento de cada técnica que influyen en la obtención de resultados precisos y reproducibles.

6.1.1 Análisis elemental

El análisis elemental CHNS (Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno y Azufre) es una técnica instrumental de alta precisión y exactitud utilizada para determinar la composición elemental de una muestra. Es fundamental en diversos campos de la ciencia y la ingeniería, como la química orgánica, la bioquímica, la ciencia de materiales y la química ambiental. Esta técnica se basa en la combustión completa de la muestra, un procedimiento destructivo que permite la cuantificación precisa de los elementos mencionados.

Prestch et al. [1] destacan el análisis elemental CHNS como una de las técnicas más utilizadas, la cual se fundamenta en la oxidación completa de la muestra mediante combustión a altas temperaturas en un ambiente controlado. El objetivo es transformar los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre en sus respectivos gases de óxido, los cuales pueden ser separados y cuantificados. La técnica se basa en principios teóricos clave como la combustión directa del materia, donde la muestra, generalmente de unos pocos miligramos, se introduce en un horno de combustión a temperaturas que oscilan entre 1000°C y 1200°C oxidándose según las siguientes reacciones asociadas a cada elemento:



Los productos gaseosos de la combustión son transportados mediante un gas portador, típicamente helio, a través de trampas y columnas que separan cada uno de los componentes gaseosos. Las trampas eliminan la humedad y otros gases interferentes, asegurando que los productos de interés lleguen a los detectores sin contaminantes. La señal obtenida de los detectores se compara con la de patrones de referencia con composición elemental conocida. Los resultados se expresan en porcentaje en peso (% en peso) de cada elemento en la muestra, utilizando ecuaciones estándar de calibración.

- **Procedimiento experimental**

La muestra preparada se encapsula en un crisol de estaño o plata, materiales que facilitan la combustión completa sin interferencias. El crisol con la muestra se introduce en el horno de combustión mediante un sistema de autosampler para garantizar la consistencia en el tiempo de introducción y combustión[2].

Una vez en el horno, la muestra se somete a una combustión completa a temperaturas de hasta 1200°C en un flujo constante de oxígeno puro. La combustión produce los gases de óxidos correspondientes (CO_2 , H_2O , NO_x y SO_2) en la columna de oxidación, además de transformar los NO_x a N_2 en una posterior columna de reducción, gases que son arrastrados por un flujo de helio a través de un sistema de trampas y columnas cromatográficas y son analizados por los detectores específicos. Los datos obtenidos de los detectores se procesan mediante software especializado que compara las señales con curvas de calibración obtenidas de patrones conocidos. Esto permite calcular el contenido en porcentaje en peso de cada elemento en la muestra.

- **Equipo**

El contenido de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) en las muestras se determinó utilizando un analizador elemental Carlo Erba 1106, un equipo especializado en análisis de composición elemental. Este equipo automatizado realiza la combustión completa de las muestras a altas temperaturas en un ambiente de oxígeno puro, transformando los elementos en sus correspondientes gases de oxidación. Estos gases son luego detectados y cuantificados por el analizador, permitiendo la determinación precisa del contenido elemental en cada muestra. La capacidad del Carlo Erba 1106 para manejar diferentes tipos de muestras y su precisión en la medición hacen de este equipo una herramienta clave en el análisis elemental.

6.1.2 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, particularmente en el estudio de sus propiedades térmicas y de composición. Esta técnica se basa en la medición de la variación de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo, mientras se somete a un programa controlado de temperatura en un ambiente específico (habitualmente inerte u oxidante). El TGA proporciona información crucial sobre procesos como la descomposición térmica, la oxidación, la desorción y otros cambios físicos o químicos que resultan en una pérdida o ganancia de masa.

El principio básico del TGA es sencillo: se mide la masa de una muestra mientras se calienta o enfría a una velocidad constante, o mientras se mantiene a una temperatura constante durante un tiempo determinado. Este método es altamente sensible a los cambios en la masa de la muestra, permitiendo detectar pérdidas o ganancias de masa del orden de microgramos. La ecuación básica que rige el análisis termogravimétrico es:

$$\Delta m = f(T, t)$$

donde Δm es la variación de masa, T es la temperatura, y t es el tiempo. El principio fundamental del TGA radica en que los cambios de masa están asociados con eventos físicos o químicos específicos, como la desorción de agua, la descomposición de compuestos, la oxidación, o la reducción.

La precisión y la reproducibilidad del TGA dependen de varios factores, incluidos el diseño del equipo, la preparación de la muestra y las condiciones experimentales. Según Gabbott[3], el TGA puede detectar cambios de masa tan pequeños como un microgramo, lo que lo hace extremadamente sensible a procesos que involucran cambios mínimos en la masa.

- **Procedimiento experimental**

La preparación adecuada de la muestra es fundamental para obtener resultados reproducibles y precisos. La muestra debe ser representativa y homogénea. Se pesa una cantidad precisa de la muestra, generalmente en el rango de miligramos, y se coloca en un crisol que es compatible con las altas temperaturas del TGA. Es crucial que la muestra no esté contaminada y que su tamaño y forma permitan una exposición uniforme al calor.

Dependiendo del material y del objetivo del estudio, se selecciona un programa de temperatura adecuado. Este programa puede consistir en un calentamiento lineal a una velocidad constante (por ejemplo, 10 °C/min) hasta una temperatura máxima, o puede incluir etapas isotérmicas donde la muestra se mantiene a una temperatura constante durante un tiempo determinado. En algunos estudios, se emplean ciclos de calentamiento y enfriamiento para evaluar la estabilidad térmica y los efectos de la temperatura en múltiples etapas.

Antes de iniciar el experimento, se verifica la calibración del equipo. Esto incluye la calibración de la balanza y del horno, así como la comprobación del sistema de control de gases. Se selecciona y se introduce el gas adecuado en la cámara del horno para asegurar la atmósfera deseada. Es esencial que la velocidad del flujo de gas sea constante y que no introduzca perturbaciones en la medición de masa.

Una vez que la muestra está en el crisol y el programa de temperatura está configurado, se inicia el experimento. La muestra se calienta según el programa seleccionado, y la masa se registra continuamente a medida que la temperatura aumenta. Los cambios de masa se deben a procesos como la pérdida de agua, descomposición de compuestos, oxidación, etc. El registro continuo de la masa y la temperatura genera un termograma detallado que es la base para el análisis posterior.

Los datos obtenidos se representan en un termograma, que es una gráfica de la variación de masa en función de la temperatura o del tiempo. El termograma se analiza para identificar las temperaturas a las cuales ocurren eventos significativos, como pérdidas de masa, y para cuantificar la magnitud de estos eventos. Esta información se relaciona con la composición de la muestra y con las reacciones químicas que ocurren durante el calentamiento. Según Vyazovkin et al.[4], el análisis de los termogramas permite obtener información detallada sobre la cinética de descomposición térmica y sobre los mecanismos de las reacciones involucradas.

Además, es importante mencionar que el TGA es una técnica destructiva. Durante el análisis, la muestra es sometida a altas temperaturas que pueden llevar a su descomposición, oxidación o pérdida de componentes volátiles, lo que implica que la muestra original no se puede recuperar en su estado inicial tras el experimento. Según Haines[5], la naturaleza destructiva del TGA se debe al hecho de que el calentamiento induce cambios irreversibles en la muestra, tales como la descomposición química o la transformación física, lo cual es necesario para entender las propiedades térmicas del material.

- **Equipo experimental**

Los espectros de TGA se obtuvieron utilizando el analizador Mettler Toledo TGA/SDTA 851E. Para llevar a cabo el análisis, las muestras se depositaron cuidadosamente en un crisol de platino de alta pureza, asegurando una distribución uniforme para obtener resultados precisos. El análisis se realizó en una atmósfera de aire, lo que permitió la oxidación controlada de las muestras. El programa de temperatura se estableció con una tasa de calentamiento constante de 10 °C/min, desde la temperatura ambiente hasta el rango de descomposición térmica del material. Esta configuración permitió la obtención de datos detallados sobre la estabilidad térmica y la composición de las muestras, reflejados en los espectros TGA registrados.

6.1.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (^{13}C -CP/MAS-RMN) de estado sólido

La Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica poderosa y versátil utilizada para la caracterización estructural de materiales, tanto en soluciones líquidas como en estado sólido. En el contexto de materiales sólidos, la técnica de RMN de Carbono-13 de estado sólido (^{13}C -CP/MAS-RMN)[6] se ha convertido en una herramienta de gran interés para el análisis de la estructura local y el entorno químico de los átomos de carbono en los sólidos.

Reif et al. [7] detallan que la espectroscopía de RMN se basa en la interacción entre los núcleos atómicos y un campo magnético externo. Los núcleos de ciertos isótopos tienen un momento magnético y un espín que hacen que se comporten como pequeños imanes. Cuando estos núcleos se colocan en un campo magnético, sus momentos magnéticos se alinean en uno de los dos estados posibles: paralelo o antiparalelo al campo, con una pequeña diferencia en la energía entre estos estados. Para el isótopo Carbono-13 (^{13}C), que es un isótopo con espín nuclear 1/2, la frecuencia de resonancia se encuentra en el rango de las radiofrecuencias y es sensible a las variaciones en el entorno químico local de los átomos de carbono. La espectroscopía de ^{13}C proporciona información sobre el entorno químico y la configuración del carbono en las moléculas, lo cual es crucial para comprender la estructura y composición de los materiales sólidos.

El análisis de sólidos introduce complejidades adicionales debido a la interacción con el campo magnético y la anisotropía de los materiales. La técnica de CP permite la transferencia de polarización desde núcleos de hidrógeno (^1H) a núcleos de carbono-13, mejorando la intensidad de la señal de carbono en comparación con la técnica convencional de RMN. La técnica de MAS, por su parte, consiste en hacer girar la muestra a alta velocidad alrededor de un eje que forma un ángulo de 54,7 grados con respecto al campo magnético. Esta rotación minimiza los efectos de anisotropía y permite la obtención de espectros más nítidos y con mayor resolución.

La técnica de CP se basa en la transferencia de magnetización entre núcleos con diferentes frecuencias de resonancia. En el contexto de ^{13}C -CP/MAS, se transfiere magnetización desde núcleos de hidrógeno (^1H), que tienen una mayor densidad de protones en la mayoría de los compuestos orgánicos, hacia los núcleos de carbono-13. Esto se logra mediante una serie de pulsos de radiofrecuencia que ajustan el spin de los protones para que resuenen a la misma frecuencia que el de los carbonos. Esta transferencia de magnetización aumenta la intensidad de la señal de carbono, facilitando el análisis en materiales donde la concentración de ^{13}C es baja.

El MAS es una técnica utilizada para promediar las interacciones anisotrópicas en los sólidos. En un material sólido, los núcleos experimentan campos magnéticos internos que pueden variar con la dirección, generando anisotropía que puede ensuciar el espectro RMN. Al girar la muestra a una velocidad alta (del orden de 5 a 20 kHz) y a un ángulo específico con respecto al campo magnético externo, estas interacciones anisotrópicas se promedian y se minimizan, produciendo picos más agudos y espectros más claros.

- **Procedimiento experimental**

La muestra se coloca en un tubo de muestra de RMN, que generalmente es de circonio o de otro material inerte que no interfiera con la señal de RMN. La muestra preparada se introduce en un rotor de MAS, que es una pieza cilíndrica diseñada para permitir la rotación a alta velocidad. El rotor se carga cuidadosamente en el equipo de RMN, asegurando que esté bien equilibrado para evitar vibraciones durante la rotación.

El espectrómetro de RMN se ajusta a la frecuencia de resonancia del núcleo de carbono-13. Para realizar la técnica de CP, se ajustan los parámetros para la frecuencia de resonancia del núcleo de hidrógeno también. Se establecen los parámetros específicos de la técnica de CP, incluyendo el tiempo de transferencia de polarización y los pulsos de radiofrecuencia. Los tiempos de pulso deben ser optimizados para maximizar la transferencia de magnetización desde los

protones a los carbonos. La velocidad de rotación del rotor se ajusta al rango óptimo, que suele ser de 5 a 20 kHz, y el ángulo de rotación se establece en el ángulo mágico de 54.7 grados con respecto al campo magnético.

A continuación, se inicia la adquisición de datos, que implica aplicar pulsos de radiofrecuencia y capturar la señal emitida por los núcleos de carbono-13 después de la transferencia de polarización. La rotación del rotor y la aplicación de pulsos de RF generan una serie de datos que se convierten en un espectro. Dependiendo de la muestra y de la resolución deseada, la adquisición de datos puede tomar desde unos minutos hasta varias horas. La intensidad de la señal se correlaciona con la concentración de átomos de carbono en el material.

Finalmente, los datos adquiridos se procesan para generar el espectro RMN, que se presenta como un gráfico de intensidad frente a la frecuencia química. La frecuencia química (o desplazamiento químico) proporciona información sobre el entorno químico de los átomos de carbono en la muestra. El espectro se analiza para identificar los distintos entornos químicos de carbono, observando el desplazamiento químico y la intensidad de los picos. Los resultados pueden ser comparados con espectros de referencia para determinar la estructura y composición del material.

- **Equipo experimental**

Los espectros de RMN se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando la técnica de MAS en un espectrómetro Bruker AV-400. El MAS permite la rotación de la muestra a alta velocidad en un ángulo preciso de 54,7 grados con respecto al campo magnético aplicado, conocido como el ángulo mágico. Esta rotación ayuda a minimizar las interacciones anisotrópicas y a promediar las variaciones en el campo interno, mejorando la resolución y la calidad de los espectros obtenidos. Este equipo, equipado con un núcleo de radiofrecuencia de 400 MHz, proporciona una excelente resolución y sensibilidad, de gran importancia para la caracterización precisa de los materiales sólidos analizados.

6.1.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica analítica utilizada para identificar y estudiar las vibraciones moleculares y las interacciones de los grupos funcionales en una muestra. Cuando se combina con la técnica de ATR, se convierte en una herramienta útil para el análisis de muestras sólidas, líquidas y de superficie, sin necesidad de preparación compleja.

La espectroscopía FTIR se basa en la absorción de radiación infrarroja por una muestra. Las moléculas en una muestra absorben luz infrarroja en frecuencias específicas que corresponden a las vibraciones de enlaces químicos dentro de la molécula. Estas vibraciones pueden ser estiramientos, flexiones, o torsiones, y cada tipo de vibración está asociado con un rango específico de longitudes de onda en el espectro infrarrojo. El espectro obtenido proporciona una huella dactilar único para cada tipo de molécula, permitiendo la identificación cualitativa y cuantitativa de los compuestos presentes. La técnica FT se utiliza para convertir los datos obtenidos en el dominio del tiempo a un espectro en el dominio de la frecuencia, lo que proporciona un espectro infrarrojo que muestra las intensidades de absorción en función de las longitudes de onda.

Kaur et al. [8] detallan cómo la ATR-FTIR se ha convertido en una herramienta crucial para la caracterización de materiales a nivel molecular debido a su capacidad para realizar mediciones no destructivas en una amplia variedad de muestras, incluidas aquellas en estados líquidos y sólidos. La técnica se basa en la reflexión interna total y la generación de una onda evanescente, lo que permite analizar la superficie de los materiales con una gran precisión. Por otro lado, otros investigadores como Kollath et al. [9], han empleado la ATR-FTIR para mejorar el rendimiento electroquímico de electrodos de silicio en baterías, utilizando esta técnica para analizar las propiedades fisicoquímicas de los polímeros en contacto con los electrodos, destacándola como una técnica

complementaria para proporcionar una visión integral del comportamiento de los materiales en aplicaciones avanzadas.

La Ley de Beer-Lambert implica que la absorbancia es linealmente dependiente de la concentración y de la longitud de la trayectoria. Esto permite que, en condiciones ideales, la concentración de un analito en una solución se pueda determinar directamente a partir de la absorbancia medida, siempre que el coeficiente de absorción molar y la longitud de la trayectoria sean conocidos. La Ley de Beer-Lambert se expresa matemáticamente como:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot d$$

donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de absorción molar, C es la concentración de la sustancia absorbente en la muestra y d la longitud de la trayectoria de la luz a través de la muestra. En la espectroscopía FTIR, la Ley de Beer-Lambert se aplica para cuantificar la cantidad de un compuesto específico en una muestra. Por ejemplo, se puede determinar la concentración de un componente en un material polimérico o en una mezcla compleja mediante la medición de la absorbancia en una banda específica que corresponde a un modo vibracional característico del compuesto de interés. El conocimiento del coeficiente de absorción molar y la longitud de la trayectoria permite calcular con precisión la concentración de analitos en la muestra, haciendo de FTIR una herramienta para el análisis químico cualitativo y cuantitativo.

En ATR, una muestra está en contacto con un cristal de ATR de alto índice de refracción, como germanio (Ge) o óxido de cinc (ZnO). Cuando un haz de luz infrarroja incide sobre la muestra a un ángulo específico, se produce una reflexión total interna en el cristal, y una pequeña fracción de la luz penetra en la muestra en una región cercana a la superficie. La cantidad de luz que es absorbida por la muestra proporciona información sobre los grupos funcionales presentes. La ventaja de ATR es que no requiere la preparación compleja de la muestra, ya que puede analizar muestras en estado sólido, líquido o en pasta directamente. Además, la técnica ATR

permite la adquisición de espectros en una región de penetración superficial de unos pocos micrómetros, lo que es útil para el análisis de capas delgadas o superficies. El sistema FTIR utiliza una fuente de radiación infrarroja que cubre un amplio rango de longitudes de onda. La radiación infrarroja se dirige hacia el cristal ATR, que está en contacto con la muestra. La radiación que penetra en la muestra se refleja internamente en el cristal ATR, y las ondas infrarrojas que han interactuado con la muestra se capturan y convierten en un espectro mediante la transformada de Fourier.

- **Procedimiento experimental**

La muestra se coloca en contacto directo con el cristal ATR. Para sólidos, se aplica presión sobre la muestra para asegurar un buen contacto y una buena transferencia de las vibraciones infrarrojas al cristal. En el caso de líquidos, la muestra se coloca sobre la superficie del cristal ATR sin la necesidad de preparaciones adicionales.

Se seleccionan los parámetros para la adquisición del espectro, como la resolución (típicamente entre 2 y 4 cm^{-1}), el número de interferogramas a promediar y el rango de absorción. Se inicia la adquisición del espectro infrarrojo. La radiación infrarroja se dirige hacia el cristal ATR y penetra en la muestra, interactuando con los grupos funcionales presentes. La luz reflejada que interactuó con la muestra se detecta y se convierte en un espectro mediante la FT. El espectro se recopila y se almacena en el sistema del espectrómetro. Los datos pueden incluir el espectro completo en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , mostrando la intensidad de absorción en función del número de onda.

En último lugar, el espectro obtenido se analiza para identificar los picos de absorción, que corresponden a diferentes vibraciones moleculares. Cada pico en el espectro está asociado con un tipo específico de enlace químico o grupo funcional en la muestra. La interpretación se realiza comparando los picos observados con tablas de frecuencias conocidas y espectros de referencia.

- **Equipo experimental**

Para la determinación de los espectros infrarrojos, se utilizó el espectrómetro Bruker Tensor 27 equipado con una punta de diamante. La punta de diamante garantiza un contacto óptimo con la muestra, lo que mejora la precisión de las mediciones y la reproducibilidad de los resultados. Este enfoque permite analizar una amplia variedad de muestras con mínima preparación, asegurando resultados confiables y detallados en la caracterización de los materiales.

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron utilizando un espectrómetro Bruker Tensor 27, un equipo avanzado diseñado para proporcionar un análisis espectral de alta resolución y precisión. Este espectrómetro opera en un amplio rango espectral de 4000 a 500 cm^{-1} , que cubre la región infrarroja del espectro electromagnético desde las frecuencias más altas asociadas con las vibraciones de tensión hasta las frecuencias más bajas relacionadas con las vibraciones de flexión y torsión.

6.1.5 Cromatografía gaseosa acoplada a ionización de llama (GC-FID)

La cromatografía gaseosa acoplada a un detector de ionización de llama (GC-FID por sus siglas en inglés) es una técnica analítica ampliamente utilizada para la separación y análisis de compuestos volátiles y semivolátiles en muestras complejas. Esta técnica combina la alta eficiencia de separación de la cromatografía gaseosa con la alta sensibilidad y especificidad del detector de ionización de llama.

La GC es una técnica de separación que se basa en la distribución de los componentes de una mezcla entre una fase móvil (un gas portador) y una fase estacionaria (generalmente un líquido o un sólido) contenida dentro de una columna capilar. El gas portador, típicamente helio, hidrógeno o nitrógeno, transporta la muestra a través de la columna. Los diferentes componentes de la mezcla se separan debido a sus diferentes afinidades por la fase estacionaria, lo que resulta en

tiempos de retención distintos para cada compuesto. Según Vitha[10], la eficacia de la separación en GC depende de factores como la longitud y el diámetro de la columna, la naturaleza de la fase estacionaria, la temperatura del horno de la columna y el flujo del gas portador.

Por otro lado, el detector FID es uno de los detectores más comunes utilizados en GC debido a su alta sensibilidad y amplio rango dinámico. El FID funciona quemando los efluentes de la columna en una llama de hidrógeno/aire. Los compuestos orgánicos presentes en la muestra se ionizan en la llama, produciendo iones y electrones. Estos iones son recogidos por un par de electrodos, generando una corriente eléctrica proporcional a la cantidad de iones producidos. De acuerdo con Watanabe et al.[11], la sensibilidad del FID se debe a su capacidad para detectar cantidades muy pequeñas de compuestos carbonados, ya que casi todos los compuestos orgánicos generan una respuesta en el FID.

- **Procedimiento experimental**

En esta sección, se describe detalladamente el procedimiento experimental utilizado para el análisis de muestras líquidas orgánicas mediante la técnica de GC-FID. Los resultados catalíticos se obtuvieron utilizando dos equipos diferentes para cada una de las reacciones catalíticas descritas en cada uno de los capítulos anteriores: un equipo Agilent 8860 GC con una columna Carbowax para reacciones de esterificación de ácidos carboxílicos (**Capítulo 3**) y un equipo Shimadzu 2010 GC con una columna HP-5 para las reacciones de acoplamiento oxidativo de aminas (**Capítulo 4**).

Las alícuotas de cada reacción catalítica fueron filtradas utilizando filtros de membrana (0,45 μm) para eliminar cualquier partícula suspendida que pudiera obstruir la columna. Las muestras se diluyeron con un disolvente volátil (generalmente acetato de etilo o acetonitrilo) para que las concentraciones de los analitos se situaran dentro del rango lineal del detector, junto con una concentración conocida de un patrón interno (p. ej. dodecano), utilizando su área como patrón estándar. Además, para verificar los resultados, se

evaluó la repetibilidad mediante análisis de replicados de la reacción en diferentes días.

- **Equipo experimental**

Para el análisis de los productos de reacción, se emplearon diferentes sistemas de cromatografía gaseosa con columnas específicas que optimizan la separación según la naturaleza de los compuestos de interés. En las reacciones de esterificación, se utilizó un equipo Agilent 8860 GC con una columna Carbowax debido a su capacidad para separar compuestos polares de manera eficiente, lo cual es crucial para identificar y cuantificar los ésteres formados. Por otro lado, en la reacción de acoplamiento de aminas, se utilizó un equipo Shimadzu 2010 GC con una columna HP-5, que es ideal para la separación de compuestos no polares y semipolares, permitiendo una adecuada resolución de las aminas acopladas y sus subproductos.

6.1.6 Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son representaciones gráficas que describen cómo un adsorbato se adhiere a la superficie de un adsorbente a una temperatura constante. Estas gráficas son cruciales para entender las propiedades adsorbentes de los materiales y son ampliamente utilizadas en diversos campos como la química, la ingeniería de materiales y la ciencia ambiental. La adsorción se refiere al proceso mediante el cual átomos, moléculas o iones del adsorbato se adhieren a la superficie del adsorbente. Este fenómeno se puede clasificar en dos tipos: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción).

- **Adsorción Física (Fisisorción)**

En la fisisorción, las fuerzas involucradas son principalmente de Van der Waals, que son fuerzas intermoleculares débiles. Estas fuerzas permiten que las moléculas de adsorbato se adhieran a la superficie del adsorbente sin formar enlaces químicos. La fisisorción es generalmente reversible y ocurre a bajas temperaturas. La energía de adsorción es baja y

comparable a la energía de condensación del adsorbato en su fase líquida.

Según Kang et al.[12], las isothermas de adsorción de CO₂ de los COPs sintetizados se midieron utilizando un sistema de adsorción volumétrica. El material adsorbente se colocó en una celda de adsorción y se evacuó para eliminar cualquier gas residual aplicando modelos como Langmuir y BET para analizar la capacidad de adsorción y la superficie específica de COPs dopados.

- **Adsorción Química (Quimisorción)**

La quimisorción, por otro lado, involucra la formación de enlaces químicos entre el adsorbato y el adsorbente. Esto resulta en una interacción más fuerte y específica, y la adsorción es generalmente irreversible. La energía de adsorción en la quimisorción es significativamente mayor que en la fisisorción, comparable a las energías de las reacciones químicas.

- **Equipo experimental**

Los espectros y resultados obtenidos se midieron en el equipo Micrometrics ASAP 2010 utilizando 200 mg de adsorbente introducido en una ampolla, la cual se sumerge en un baño termostático con nitrógeno líquido para conseguir un control preciso de temperatura. A continuación, la muestra se trató durante la noche a vacío a 673 K, y las isothermas de adsorción de CO₂ se adquirieron a 273 K.

6.1.7 Espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica fundamental utilizada en química, biología, física y ciencia de materiales para estudiar la absorción de radiación en las regiones del UV y del visible del espectro electromagnético. Esta técnica se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, permitiendo el análisis de las propiedades electrónicas de las moléculas y los materiales.

La espectroscopía UV-Vis se fundamenta en el principio de que las moléculas y los compuestos químicos absorben radiación electromagnética en ciertas longitudes de onda específicas. Este fenómeno se explica mediante la teoría de los niveles electrónicos de los átomos y moléculas HOMO y LUMO[13]. Los átomos y moléculas tienen niveles de energía cuantizados, y la absorción de luz ocurre cuando la energía de la radiación incidente coincide con la diferencia entre estos niveles tal y como se observa en la **Figura 6.1**.

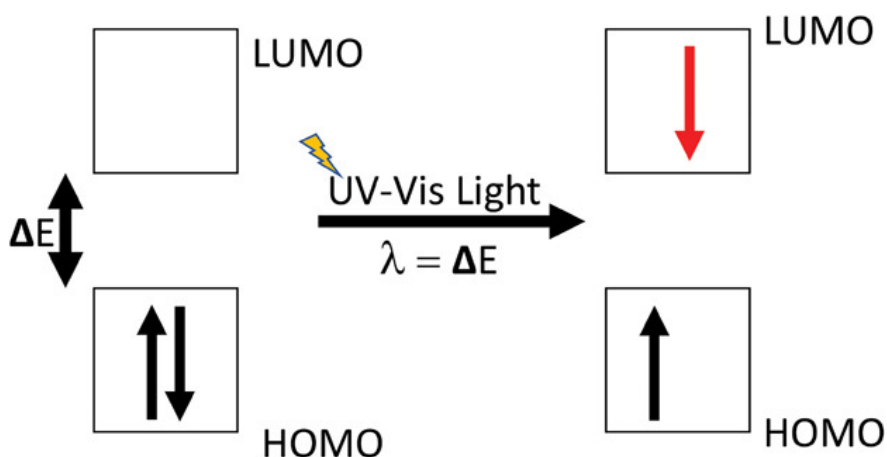


Figura 6.1 Niveles electrónicos atómicos cuantizados durante la absorción de luz incidente. Reproducido con permiso de la referencia [10]. Copyright (2018) Wiley.

- **Procedimiento experimental**

La muestra debe disolverse en un disolvente adecuado que no absorba en la región del UV-Vis. Comúnmente se utilizan disolventes como agua, metanol o etanol, dependiendo de la naturaleza de la muestra. Las muestras se colocan en celdas de cuarzo o vidrio, ya que otros materiales pueden absorber radiación en el rango UV-Vis, lo que podría interferir con la medición.

Haciendo uso de la Ley de Lambert-Beer descrita por Akash y Rehman[14] establece una relación entre la absorbancia (A) de una muestra y las concentraciones de los analitos

presentes en la muestra. Esto requiere la preparación de una curva de calibración usando soluciones estándar de concentraciones conocidas, asegurando de que no haya interferencias de otras sustancias en la muestra o en el disolvente que puedan afectar la medición.

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, I es la intensidad de la luz transmitida, ϵ el coeficiente de absorción molar, c la concentración de analito y l el camino óptico.

- **Equipo experimental**

Para llevar a cabo las mediciones espectroscópicas en el presente estudio, se utilizó el espectrofotómetro Agilent Cary 7000, un equipo de alta precisión y versatilidad en el análisis de absorción UV-Vis. Este espectrofotómetro es conocido por su capacidad para medir con alta resolución en el rango ultravioleta y visible del espectro electromagnético, abarcando longitudes de onda desde aproximadamente 175 nm hasta 3300 nm. Además de su rango extensivo, el Cary 7000 ofrece una resolución excepcional y una estabilidad óptica que garantizan resultados precisos y reproducibles.

Una característica destacada del Agilent Cary 7000 es su capacidad para analizar tanto líquidos como sólidos. Para muestras líquidas, se emplean celdas de cuarzo o vidrio, mientras que, para el análisis de sólidos, el equipo está equipado con accesorios especializados que permiten la medición directa sin la necesidad de preparación adicional de la muestra. Este equipo está diseñado con tecnología avanzada para minimizar el ruido y las interferencias, y proporciona una interfaz intuitiva para la configuración y adquisición de datos. La combinación de estas características hace del Cary 7000 una herramienta ideal para aplicaciones en investigación y desarrollo, así como en el control de calidad de materiales en diversas industrias.

6.1.8 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica avanzada utilizada para investigar la estructura atómica y molecular de materiales. Esta técnica se basa en el fenómeno de la difracción, que ocurre cuando las ondas electromagnéticas interactúan con un objeto que tiene dimensiones del orden de la longitud de onda incidentes. En el caso de la DRX, se utilizan rayos X, cuya longitud de onda está en el rango de 0.1 a 10 nanómetros, comparable a las separaciones interatómicas en los cristales.

La teoría fundamental detrás de la DRX se basa en el modelo de Bragg, descrito por William Lawrence Bragg y William Henry Bragg en 1913. El modelo de Bragg establece que la difracción de rayos X por un cristal ocurre cuando los rayos X son dispersados por planos atómicos en el cristal, el cual se puede expresar la siguiente fórmula:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos atómicos en el cristal, θ el ángulo de incidencia de los rayos X y n el orden de la difracción. La ecuación de Bragg implica que la difracción se produce cuando la diferencia en los caminos ópticos recorridos por los rayos X reflejados por planos paralelos en el cristal es un múltiplo entero de la longitud de onda, resultando en una interferencia constructiva. Este fenómeno permite la determinación de la estructura cristalina del material, ya que la posición y la intensidad de los picos en el patrón de difracción están relacionados con las distancias interplanarias y la disposición de los átomos en el cristal.

- **Procedimiento experimental**

La preparación de la muestra es un parámetro fundamental para obtener resultados precisos ya que, en el caso de sólidos cristalinos, la muestra debe estar en forma de un polvo fino y homogéneo o de un cristal único. Para estudios de polvo, la

muestra se muele hasta obtener un tamaño de partículas adecuado y se dispersa uniformemente sobre un soporte.

La DRX se realiza utilizando un difractómetro de rayos X, el cual incluye una fuente de rayos X, un sistema de colimación, un soporte para la muestra y un detector. La fuente de rayos X, generalmente un tubo de rayos X, produce rayos X mediante la excitación de un ánodo de cobre, donde estos rayos se dirigen hacia la muestra a través de un colimador que asegura un haz estrecho y paralelo. Durante el ensayo, se registra el patrón de difracción al variar el ángulo de incidencia de los rayos X y medir la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo.

Finalmente, los picos en el patrón de difracción se interpretan para determinar las distancias interplanarias y la estructura del cristal con patrones de difracción teóricos almacenados en bases de datos de difracción haciendo uso de software científico como X'Pert HighScore que, permite el análisis de los datos obtenidos y la identificación de fases cristalinas presentes en la muestra.

- **Equipo experimental**

Los patrones de difracción de rayos X en polvo de las diferentes muestras se midieron en un difractómetro Philips X'PERT equipado con un detector proporcional y un monocromador de grafito secundario. Los datos se recogieron paso a paso en la región angular $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$ utilizando $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$).

6.1.9 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión acoplada a energía dispersiva de Rayos X (SEM-EDS y TEM-EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) son técnicas de caracterización estructural y composicional de materiales a escala nanométrica de gran interés que, combinadas con la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS),

proporcionan una herramienta fundamental para el análisis detallado de la morfología, estructura cristalina y composición elemental.

La SEM utiliza un haz de electrones de alta energía que escanea la superficie de una muestra y, cuando los electrones interactúan con los átomos de ésta, se generan varios tipos de señales, incluidos electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados, los cuales poseen energías más altas, proporcionan información sobre la composición elemental y el contraste entre fases cristalinas. Sin embargo, cuando el objetivo es obtener información sobre la morfología superficial de la muestra y generar imágenes de alta resolución, el uso de un detector de electrones secundarios, los cuales tienen una energía más baja, sería lo más apropiado. El proceso de formación de una imagen en SEM se basa en la detección de estos electrones emitidos, señales de los cuales son recogidas por los detectores y las convierten en imágenes que representan la morfología y topología de la muestra. No obstante, la resolución de una imagen SEM está limitada al orden de unos pocos nanómetros debido a la longitud de onda de los electrones y la interacción de estos con la muestra.

Por otro lado, la TEM emplea un haz de electrones transmitido a través de una muestra muy delgada, generando información sobre la estructura interna y la composición ya que, al interactuar con los átomos de la muestra, los electrones se dispersan, creando patrones de difracción que pueden analizarse para determinar la estructura cristalina del material. Además, gracias a la calidad óptica que el sistema de lentes que estos equipos es posible alcanzar resoluciones atómicas, lo que permite el estudio detallado de defectos cristalinos.

La EDS es una técnica analítica complementaria a la microscopía electrónica que se utiliza para el análisis elemental y la caracterización química de una muestra. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, los átomos de ésta se ionizan y emiten rayos X característicos de los elementos presentes, produciendo un espectro que puede

analizarse para identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra.

- **Procedimiento experimental**

En SEM, las muestras orgánicas como las COPs son molidas y depositadas sobre un soporte de aluminio, el cual posteriormente es recubierto por partículas de platino u oro para estabilizar la muestra y que no sea fácilmente degradable al haz de electrones. Posteriormente, se introduce en la cámara de vacío del microscopio y se selecciona la tensión de aceleración adecuada, de tal modo que, al tratarse con muestras orgánicas, se trabajará con un valor de 0,7 kV.

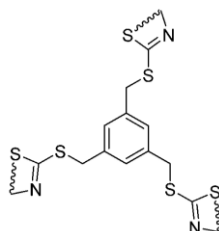
Por el contrario, en TEM las muestras inicialmente son sumergidas en un disolvente compatible como etanol o diclorometano y dispersadas mediante ultrasonidos durante unos pocos minutos (aproximadamente 10). A continuación, unas pocas gotas de esta disolución son impregnadas sobre una rejilla de cobre o níquel, secando el excedente de disolvente mediante una lámpara de calor. Finalmente, se introduce en la cámara de vacío del equipo y se lleva a cabo el análisis de la muestra deseada.

- **Equipo**

Las imágenes SEM se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) ZEISS ULTRA 55, mientras que las imágenes TEM se obtuvieron utilizando un microscopio electrónico de transmisión de 120 Kv JEOL JEM-1400 Flash.

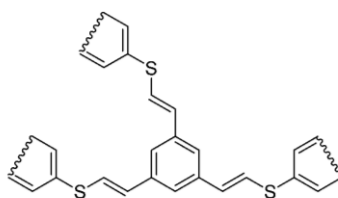
6.2 Procedimientos sintéticos

- **Síntesis de SOP-1[15]:**



A una disolución de 100 mL de bismutiol (0,32 g; 2,1 mmol) en metanol, se añade el hidróxido sódico (NaOH) 0,5 M (8,4 mL; 4,2 mmol) en agitación. La mezcla de reacción se torna de color amarillo durante este proceso. A continuación, se añaden 90 mL de una disolución de 1,3,5-(tribromometil)benceno (0,5g; 1,4 mmol) en metanol. Tras dos horas de agitación a temperatura ambiente, la coloración amarillenta de la disolución se vuelve blanca y un producto sólido precipita. El sólido blanco se filtró, se lavó con agua y acetona, y se secó a vacío a 120 °C durante la noche obteniéndose un sólido blanco en un 92 % de rendimiento.

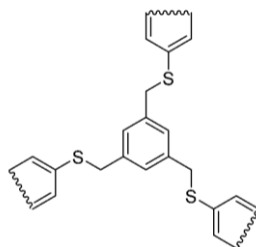
- **Síntesis de SOP-2[16,17]:**



A una disolución de 50 mL de 1,4-dimercaptobenceno (1 g; 7 mmol) en tolueno, se añade en agitación otra disolución de 50 mL de 1,3,5-trietinilbenceno (0,7 g; 4,7 mmol) en tolueno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 h a 80 °C, mientras se observa la precipitación de un sólido amarillo.

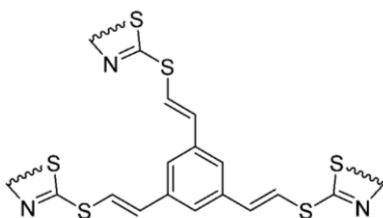
El sólido se filtró, se lavó con agua y acetona, y se secó a vacío a 120 °C durante la noche obteniéndose un sólido amarillo en un 91 % de rendimiento.

- **Síntesis de SOP-3[18]:**



A una disolución de 100 mL de 1,4-dimercaptobenceno (0,3 g; 2,1 mmol) en acetonitrilo, se añade el hidróxido sódico (NaOH) 0,5 M (8,4 mL; 4,2 mmol) en agitación. La mezcla de reacción se torna de color amarillo durante este proceso. A continuación, se añaden 90 mL de 1,3,5-tris(bromometil)benceno (0,5 g; 1,4 mmol) en acetonitrilo. Tras dos horas de reacción a temperatura ambiente, la coloración amarillenta de la disolución se vuelve blanca y un producto blanco precipita. El sólido blanco se filtró, se lavó con agua y acetona, y se secó a vacío a 120 °C durante la noche obteniéndose un sólido blanco en un 93 % de rendimiento.

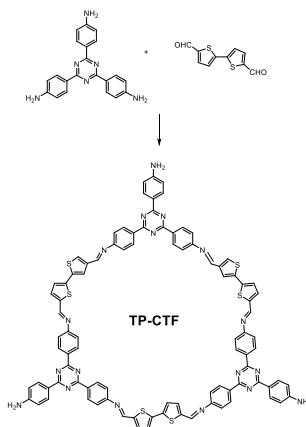
- **Síntesis de SOP-4[19,20]:**



A una disolución de 100 mL de bismutiol (0,3 g; 2 mmol) en metanol, se añade en agitación otra disolución de 15 mL de 1,3,5-trietinilbenceno (0,2 g; 1,3 mmol) en tolueno. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 24 h a 80 °C,

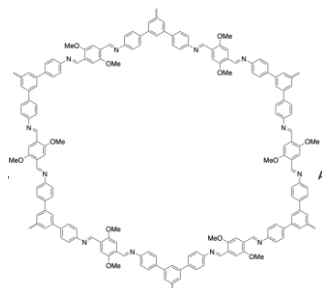
mientras se observa la precipitación de un sólido amarillo. El metanol se evaporó y el sólido se filtró, se lavó con agua y acetona, y se secó a vacío a 120 °C durante la noche obteniéndose un sólido amarillo en un 80 % de rendimiento.

- **Síntesis de TP-CTF[21]:**



Se añaden 2,2'-bitiofeno-5,5'-dicarbaldehído (0,86 mmol; 1,5 eq) y 4'-4''-(1,3,5-triazina-2,4,6-triil)trianilina (0,57 mmol; 1 eq) a un tubo Schlenk con válvula, seguido de 7 mL de mesitileno:alcohol bencílico (2:1) y 0,7 mL de ácido acético 6 M, asegurándose de recoger con los disolventes los sólidos adheridos sobre las paredes del tubo. Se sónica durante 10 min a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se desgasifica mediante ciclos de vacío para extraer la presencia de oxígeno haciendo uso de N₂ líquido; proceso en el que se introduce una atmósfera de N₂. Se sumerge en un baño de silicona a 120 °C durante 3 días en estático. Transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y se lava con THF (3 x 50 mL) y acetona (3 x 50 mL). El sólido obtenido se lava exhaustivamente en Soxhlet con THF durante 24 h y finalmente se recupera el sólido y se seca a 120 °C durante 24 h a vacío.

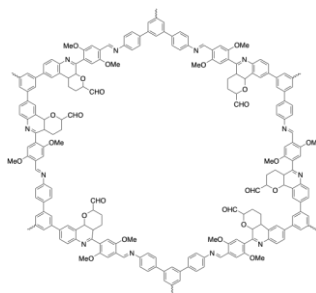
- **Síntesis del TPAB-OMEPA:**



Se añaden 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno (3,43 mmol; 1 eq) y 2,5-dimetoxitereftaldehído (5,15 mmol; 1,5 eq) a un tubo Schlenk con válvula, seguido de 42 mL de o-diclorobenceno : n-butanol (1:1) y 4,3 mL de ácido acético 6 M, asegurándose de recoger con los disolventes los sólidos adheridos sobre las paredes del tubo. Se sonica durante 20 min a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se desgasifica mediante ciclos de vacío para extraer la presencia de oxígeno haciendo uso de N₂ líquido en un Dewar para bajar la temperatura; proceso en el que se introduce una atmósfera de N₂. Se sumerge en un baño de silicona a 120 °C durante 3 días en estático. Transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y se lava con THF (3 x 100 mL). El sólido obtenido se lava exhaustivamente en Soxhlet con THF durante 24 h y finalmente se recupera y se seca a 120 °C durante 24 h a vacío el sólido de color amarillo obtenido con un rendimiento del 80 %.

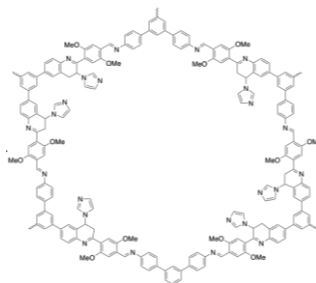
6.3 Procedimientos de post-modificación

- **Síntesis de COF-CHO [22]:**



Se añade TPAB-OMEPDA (1,04 mmol; 1 eq) a un balón de fondo redondo de 250 mL, seguido de 100 mL de tolueno para crear una suspensión homogénea. A continuación, se añade 3-ciclohexen-1-carbaldehído / 3-cloro-1-propino (5.15 mmol; 1,05 eq), trifluoruro de boro (0,8 mmol) y cloranil (0,8 mmol) 4. Se agita y calienta a 110 °C a reflujo y con corriente de N₂ durante 3 días. Transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y se lava con éter dietílico (3 x 25 mL). El sólido obtenido se lava exhaustivamente en Soxhlet con éter dietílico durante 24h y finalmente se recupera y se seca a 120 °C durante 24h a vacío el sólido de color marrón obtenido con un rendimiento del 75 %.

- **Síntesis de COF-Im:**

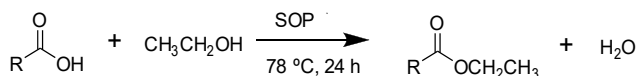


Se añaden 1,3,5-tris(4-aminofenil)benceno (3,43 mmol; 1 eq), 2,5-dimetoxitereftaldehído (5,15 mmol; 1,5 eq) y 1-

vinilimidazol (5.15 mmol; 1,05 eq) a un tubo Schlenk con válvula, seguido de 42 mL de acetonitrilo y 5 mg de triflato de escandio ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$), asegurándose de recoger con los disolventes los sólidos adheridos sobre las paredes del tubo. Se sonica durante 20 min a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se desgasifica mediante ciclos de vacío para extraer la presencia de oxígeno haciendo uso de N_2 líquido en un Dewar para bajar la temperatura; proceso en el que se carga una atmósfera de N_2 . Se sumerge en un baño de silicona a 80 °C durante 3 días en estático. Transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra y se lava con THF (3 x 100 mL). El sólido obtenido se lava exhaustivamente en Soxhlet con THF durante 24h y finalmente se recupera y se seca a 120 °C durante 24h a vacío el sólido de color marrón obtenido con un rendimiento del 75 %.

6.4 Procedimientos catalíticos

- **Esterificación de ácidos carboxílicos[23]:**



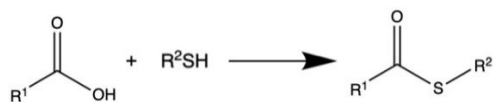
En cada ciclo catalítico de los SOPs, se añade el ácido carboxílico (1 mmol), etanol (0,9 mL; 15 eq) y el SOP (10 mg, 6 mol % de S respecto al ácido carboxílico) en un vial de 2 mL. La mezcla de reacción se agita a 78 °C. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) en el equipo Varian 3900 con una columna capilar BP20(WAX) (15 m de largo, diámetro 0,32 mm) utilizando dodecano como patrón interno. Tras cada ciclo catalítico, el catalizador se filtró, se lavó con acetato de etilo (3 x 5 mL), acetona (3 x 5 mL) y se secó a vacío a 100 °C para utilizarse directamente en un ciclo consecutivo.

- **Esterificación competitiva de ácidos carboxílicos:**



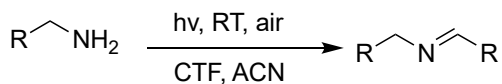
En cada ciclo catalítico de los SOPs, se añade el ácido carboxílico (1 mmol), heptanol (0,45 mL; 7,5 eq), isopropanol (0,45 mL; 7,5 eq) y el SOP (10 mg, 6 mol % de S respecto al ácido carboxílico) en un vial de 2 mL. La mezcla de reacción se agita a 78 °C. Los productos de reacción se confirmaron mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) en el equipo Varian 3900 con una columna capilar BP20(WAX) (15 m de largo, diámetro 0,32 mm) utilizando dodecano como patrón interno. Tras cada ciclo catalítico, el catalizador se filtró, se lavó con acetato de etilo (3 x 5 mL), acetona (3 x 5 mL) y se secó a vacío a 100 °C para utilizarse directamente en un ciclo consecutivo.

- **Tioesterificación de ácidos carboxílicos:**



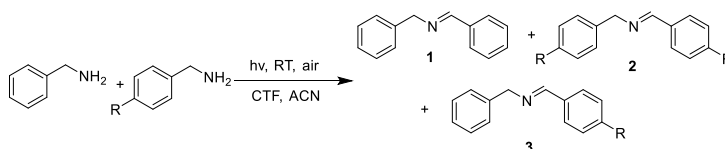
En cada ciclo catalítico de los SOPs, se añade el ácido carboxílico (1 mmol), tiol (0,9 mL; 15 eq) y el SOP (10 mg, 6 mol % de S respecto al ácido carboxílico) en un vial de 2 mL. La mezcla de reacción se agita a 98 °C. Los productos de reacción se confirmaron mediante cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) en el equipo Shimadzu 2010 con una columna HP-5 utilizando dodecano como patrón interno. Tras cada ciclo catalítico, el catalizador se filtró, se lavó con acetato de etilo (3 x 5 mL), acetona (3 x 5 mL) y se secó a vacío a 100 °C para utilizarse directamente en un ciclo consecutivo.

- **Acoplamiento homo de benzilamina[24–27]:**



En un típico ciclo fotocatalítico de los CTFs, se añade benzilamina (1 mmol), acetonitrilo (2 mL) y el fotocatalizador TP-CTF (15 mg) en una celda de 50 mL de cuarzo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente en atmosfera de aire y se irradió con luz visible (lámpara de Xe 1000 W con filtro UV, $400\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$). Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases (GC-FID) en el equipo Shimadzu 2010 con una columna HP-5 utilizando dodecano como patrón interno. Tras cada ciclo fotocatalítico, el catalizador se filtro, se lavó con acetonitrilo (3 x 10 mL) y se secó a vacío a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para utilizarse directamente en un ciclo consecutivo.

- **Acoplamiento entrecruzado de aminas[28–30]:**



En cada ciclo fotocatalítico de los CTFs, se añade amina 1 (1 mmol), amina 2 (1,8 mmol), acetonitrilo (2 mL) y el fotocatalizador TP-CTF (15 mg) en una celda de 50 mL de cuarzo. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente en atmosfera de aire y se irradió con luz visible (lámpara de Xe 1000 W con filtro UV, $400\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$). Los productos de reacción se analizaron mediante el método anteriormente descrito. Tras cada ciclo fotocatalítico, el catalizador se filtro, se lavó con acetonitrilo (3 x 10 mL) y se secó a vacío a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para utilizarse directamente en un ciclo consecutivo.

6.5 Referencias

1. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. Structure Determination of Organic Compounds, *Springer*, **2020**.
2. Fadeeva, V.P.; Tikhova, V.D.; Nikulicheva, O.N. Elemental Analysis of Organic Compounds with the Use of Automated CHNS Analyzers, *J. Anal. Chem.* **2008**, 63, 1094-1106.

3. Gabbott, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. Principles and Applications of Thermal Analysis, *Wiley* **2008**.
4. Vyazockin, S.; Burnham, A.K.; Criado, J.M.; Pérez-Maqueda, L.A.; Popescu, C.; Sbirrazzouli, N. ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data, *Thermochim. Acta* **2011**, 520, 1-19.
5. Gaisford, S.; Kett, V.; Haines, P. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, *RSC Books* **2016**.
6. Larsson, P.T.; Hult, E.; Wickholm, K.; Pettersson, E.; Iversen, T. CP/MAS ¹³C-NMR Spectroscopy Applied to Structure and Interaction Studies on Cellulose I, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **1999**, 15, 31-40.
7. Reif, B.; Ashbrook, S.E.; Emsley, L.; Hong, M. Solid-state NMR spectroscopy. *Nat Rev Methods Primers* **2021**, 1, 2.
8. Kaur, H.; Rana, B.; Tomar, D.; Kaur, S.; Jena, K.C. Fundamentals of ATR-FTIR Spectroscopy and Its Role for Probing In-Situ Molecular-Level Interactions. *POSP* **2021**, 13.
9. Kollath, V.O.; Liang, Y.; Mayer, F.D.; Ma, X.; Korzeniewski, C.; Karan, K. Model-Based Analyses of Confined Polymer Electrolyte Nanothin Films Experimentally Probed by Polarized ATR–FTIR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 9578-9585.
10. Vitha, M.F. Chromatography: Principles and Instrumentation, *Wiley* **2016**.
11. Watanabe, T.; Sasaki, T.; Yoshimura, T.; Narukami, S.; Shimosaka, T. Application and Validation of a Determination Method Using Post-Column Reaction Gas Chromatography of Nitrogen-Containing Organic Compounds, *Anal. Sci.* **2018**, 34, 853-857.
12. Kang, C.; Zhang, Z.; Xi, S.; Li, H.; Usadi, A.K.; Calabro, D.C.; Baugh, L.S.; Wang, Y.; Zhao, D. Insertion of CO₂ in Metal Ion-Doped Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks, *PNAS* **2023**, 120, e2217081120.
13. Rocha, F.S.; Gomes, A.J.; Lunardi, C.N.; Kaliaguine, S.; Patience, G.S. Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy—UV-Vis, *Can. J. Chem. Eng.*, **2018**, 96, 2512-2517.

14. Akash, M.S.H.; Rehman, K. Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy, *Springer* **2020**.
15. Hamlin, T.A.; Swart, M.; Bickelhaupt, F.M. Nucleophilic Substitution (SN₂): Dependence on Nucleophile, Leaving Group, Central Atom, Substituents, and Solvent. *Chemphyschem* **2018**, *19*, 1315.
16. Daglar, O.; Luleburgaz, S.; Baysak, E.; Gunay, U.S.; Hizal, G.; Tunca, U.; Durmaz, H. Nucleophilic Thiol-Yne Reaction in Macromolecular Engineering: From Synthesis to Applications. *Eur Polym J* **2020**, *137*, 109926.
17. Nador, F.; Mancebo-Aracil, J.; Zanutto, D.; Ruiz-Molina, D.; Radivoy, G. Thiol-Yne Click Reaction: An Interesting Way to Derive Thiol-Provided Catechols. *RSC Adv* **2021**, *11*, 2074.
18. Khuong, K.S.; Agnelli, F.; Parker, M.A. An Updated Simple SN₂ Reaction for the Undergraduate Organic Laboratory. *J Chem Educ* **2023**, *100*, 376–379.
19. Lowe, A.B.; Hoyle, C.E.; Bowman, C.N. Thiol-Yne Click Chemistry: A Powerful and Versatile Methodology for Materials Synthesis. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 4745–4750.
20. Worch, J.C.; Stubbs, C.J.; Price, M.J.; Dove, A.P. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-Yne, Amino-Yne, and Hydroxyl-Yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry. *Chem Rev* **2021**, *121*, 6744–6776.
21. Pachfule, P.; Acharjya, A.; Roeser, J.; Sivasankaran, R.P.; Ye, M.Y.; Brückner, A.; Schmidt, J.; Thomas, A. Donor–Acceptor Covalent Organic Frameworks for Visible Light Induced Free Radical Polymerization. *Chem Sci* **2019**, *10*, 8316–8322.
22. Li, X.; Zhang, C.; Cai, S.; Lei, X.; Altoe, V.; Hong, F.; Urban, J.J.; Ciston, J.; Chan, E.M.; Liu, Y. Facile Transformation of Imine Covalent Organic Frameworks into Ultrastable Crystalline Porous Aromatic Frameworks. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–8.
23. Cirujano, F.G.; Corma, A.; Llabrés i Xamena, F.X. Conversion of Levulinic Acid into Chemicals: Synthesis of Biomass Derived Levulinate Esters over Zr-Containing MOFs. *Chem Eng Sci* **2015**, *124*, 52–60.

24. Vitillo, J.G.; Presti, D.; Luz, I.; Llabrés I Xamena, F.X.; Bordiga, S. Visible-Light-Driven Photocatalytic Coupling of Benzylamine over Titanium-Based MIL-125-NH₂Metal-Organic Framework: A Mechanistic Study. *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 23707–23715.
25. Zheng, H.; Shi, S.; Wang, X.; Zhao, L.; Zhu, G.; Liu, M.; Gao, J.; Xu, J. Covalent Triazine Frameworks as Metal Free Catalysts for the Oxidative Coupling of Amines to Imines. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 5073–5080.
26. Chen, B.; Wang, L.; Dai, W.; Shang, S.; Lv, Y.; Gao, S. Metal-Free and Solvent-Free Oxidative Coupling of Amines to Imines with Mesoporous Carbon from Macrocyclic Compounds. *ACS Catal* **2015**, *5*, 2788–2794.
27. Lian, C.; Zhang, C.; Zhao, Y.; Wang, H.; Li, X.; Huang, L. Oxidative Coupling of Primary Amines to Imines Catalyzed by CoCl₂·6H₂O. *Appl Organomet Chem* **2022**, *36*, 1–10.
28. Liu, L.; Zhang, S.; Fu, X.; Yan, C.H. Metal-Free Aerobic Oxidative Coupling of Amines to Imines. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10148–10150.
29. He, H.; Fang, X.; Zhai, D.; Zhou, W.; Li, Y.; Zhao, W.; Liu, C.; Li, Z.; Deng, W. A Porphyrin-Based Covalent Organic Framework for Metal-Free Photocatalytic Aerobic Oxidative Coupling of Amines. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 14390–14395.
30. Feng, J.; Cheng, J.; Pang, J.; Tang, M.; Liu, Z.; Rong, C.; Tan, R. Donor–Acceptor Covalent Organic Framework Promotes Visible Light-Induced Oxidative Coupling of Amines to Imines in Air. *Catal Sci Technol* **2022**, *12*, 6865–6874.

Capítulo 7. Conclusiones generales

El desarrollo de nuevas redes orgánicas covalentes sulfuradas ha resultado ser una de las metodologías más exitosas para la obtención de nuevos catalizadores heterogéneos para aplicaciones de gran interés industrial. Durante la presente tesis doctoral se han sintetizado y estudiado un gran número de materiales catalíticos de diversa naturaleza, optimizando las condiciones sintéticas adecuadas para favorecer las propiedades cristalinas, así como incrementar su actividad catalítica.

Las conclusiones más relevantes del trabajo descrito en esta memoria de tesis doctoral son las siguientes:

1. Los polímeros orgánicos covalentes sulfurados o SOPs sintetizados a partir de reacciones tiol-ino o SN_2 , los cuales presentan azufre estructural, pueden ser empleados eficientemente como catalizadores heterogéneos en reacciones orgánicas de gran interés industrial para la obtención de productos de alto valor añadido como pesticidas, fragancias o biocombustibles. Entre ellos destacan el SOP-1 y el SOP-2, cuyas estructuras presentan bismutiol y 1,4-dimercaptobenceno como monómeros activos sulfurados. Estos materiales microporosos han demostrado poseer prometedoras capacidades catalíticas en la esterificación de ácidos carboxílicos mediante un mecanismo hipervalente S-O, alcanzando valores superiores al 90 % y una elevada reciclabilidad.
2. Se ha demostrado que las redes covalentes de triazina con subunidades de tiofeno puede ser utilizadas como fotocatalizadores heterogéneos en reacciones orgánicas de oxidación inducidas por luz visible. El material TP-CTF sintetizado destacó su potencial en aplicaciones catalíticas diversas como los acoplamiento oxidativos de aminas y las reacciones de fotooxidación, confirmando la alta eficiencia y selectividad del material.
3. Se han abordado diversas metodologías sobre post-modificaciones sintéticas del COP TPAB-OMePDA,

enfocándose en la introducción de grupos funcionales como aldehídos e imidazoles terminales. Estas modificaciones pretendían ajustar selectivamente las propiedades químicas del material, lo que sugiere utilizar estas rutas como plataformas en posteriores procesos de funcionalización, ya que el aldehído presenta una gran reactividad siendo posible ajustar sus propiedades para aplicaciones específicas en procesos catalíticos o en reacciones de intercambio iónico.

Anexo I: Información
complementaria asociado al
Capítulo 3

Espectros de infrarrojos de los SOPs

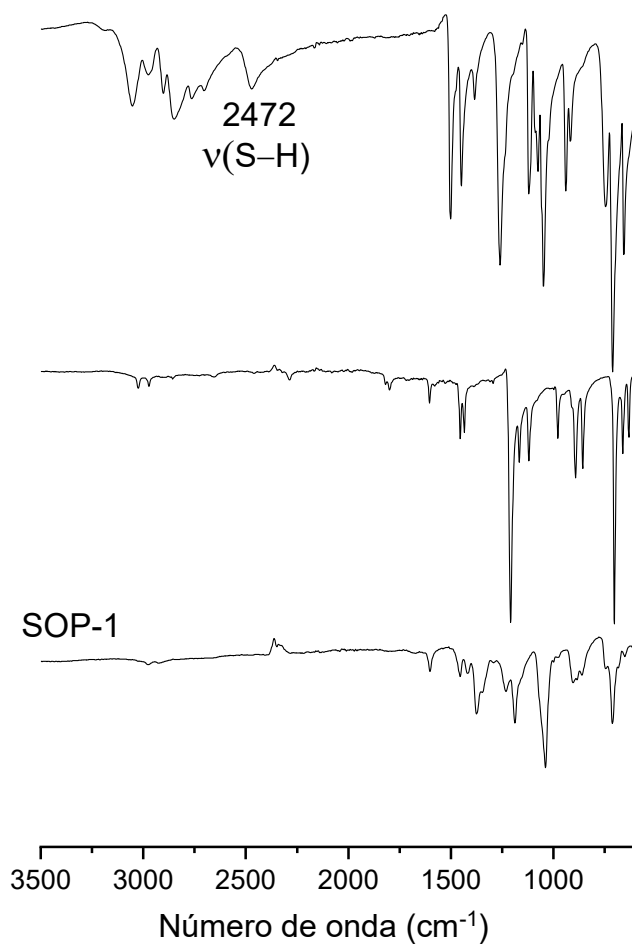


Figura A1.1 FTIR del SOP-1

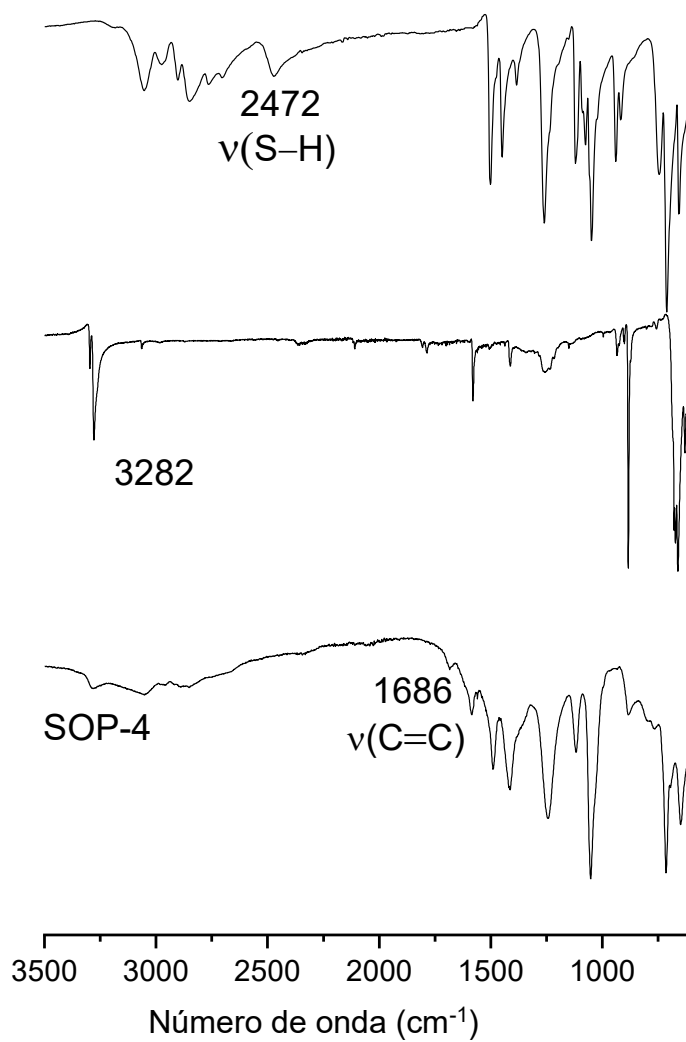


Figura A1.2 FTIR del SOP-3

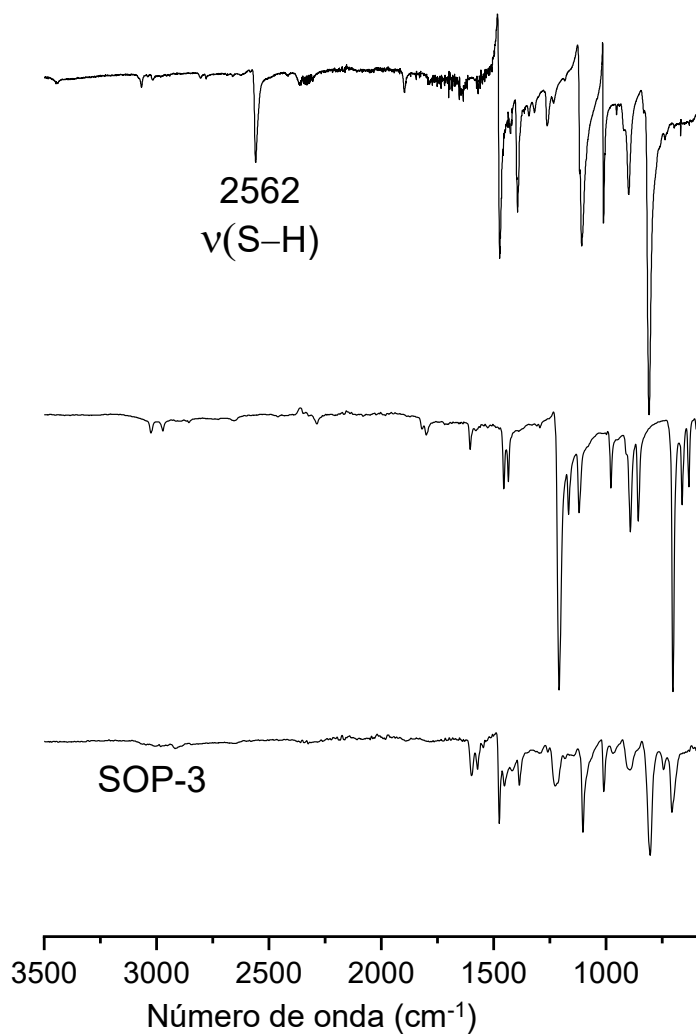


Figura A1.3 FTIR del SOP-4

Espectros de Resonancia Magnética nuclear de estado sólido de los SOPs

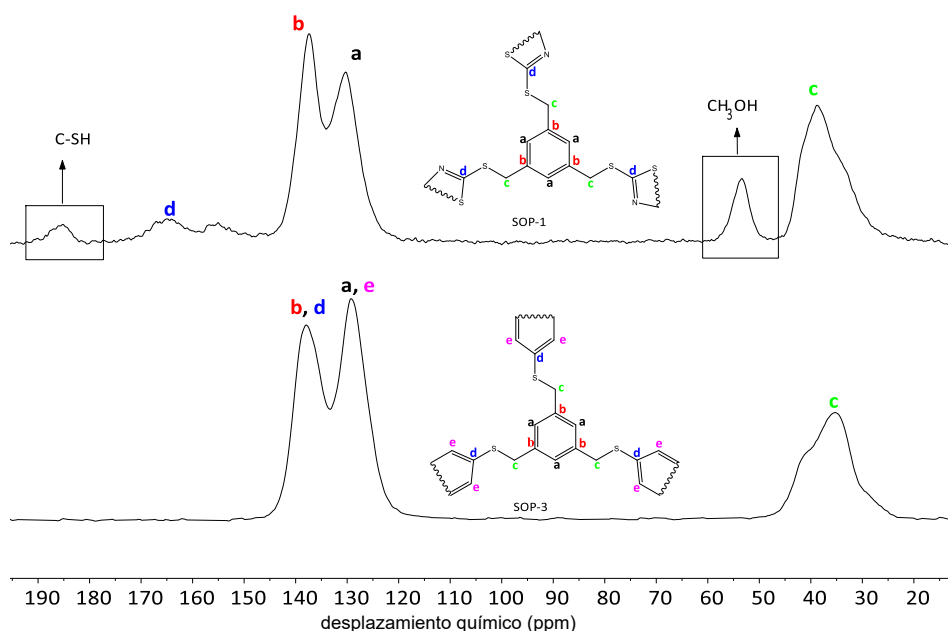


Figura A1.4. Espectros de RMN del SOP-1 y SOP-3..

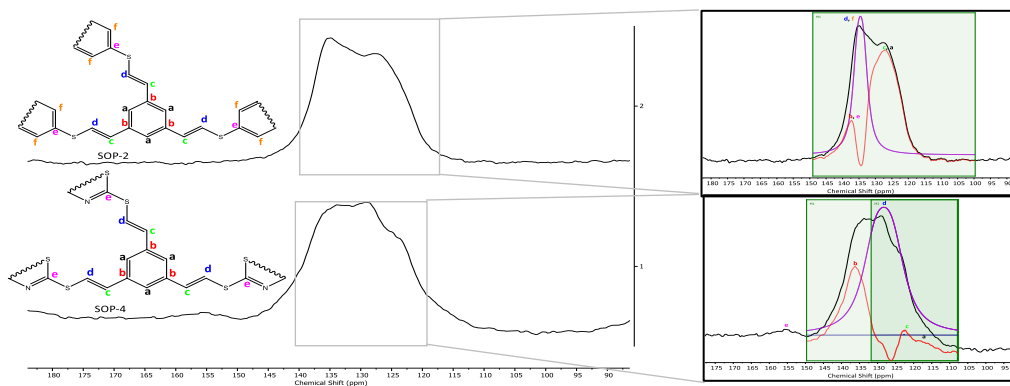


Figura A1.5. Espectros de RMN del SOP-2 y SOP-4..

Curvas de valoración ácida de los SOP

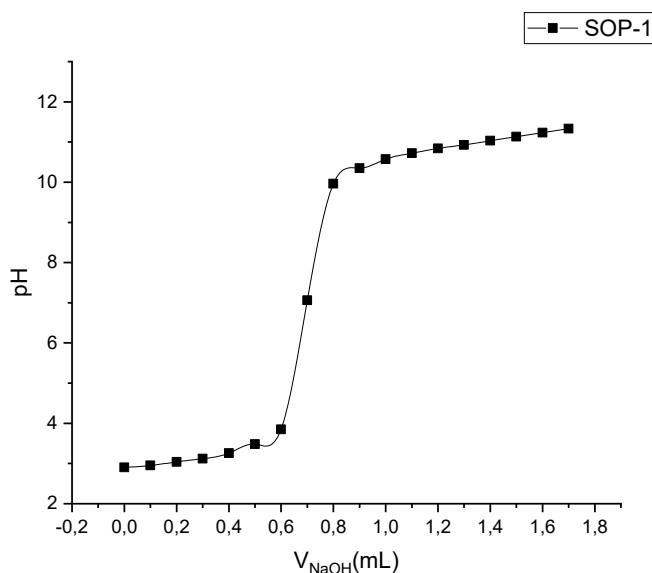


Figura A1.6. Curva de valoración ácida del SOP-1.

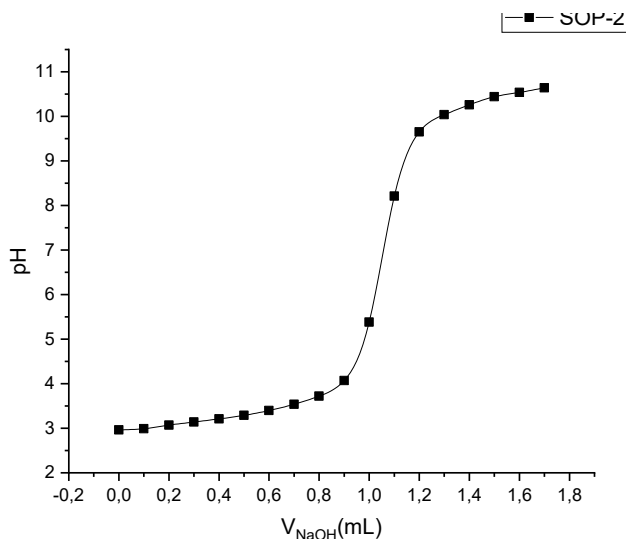


Figura A1.7. Curva de valoración ácida del SOP-2.

Procedimiento experimental: Se pesan 50 mg de SOP junto a 60 mL de una disolución acuosa 0,01M de tiosulfato sódico en un vaso de precipitados, y se mantiene en agitación magnética durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, se realiza la valoración manual haciendo uso de un pHmetro, anotando los valores de pH tras cada 0,1 mL de una disolución 0,05 M de hidróxido sódico (NaOH).

Cinética de la reacción de esterificación

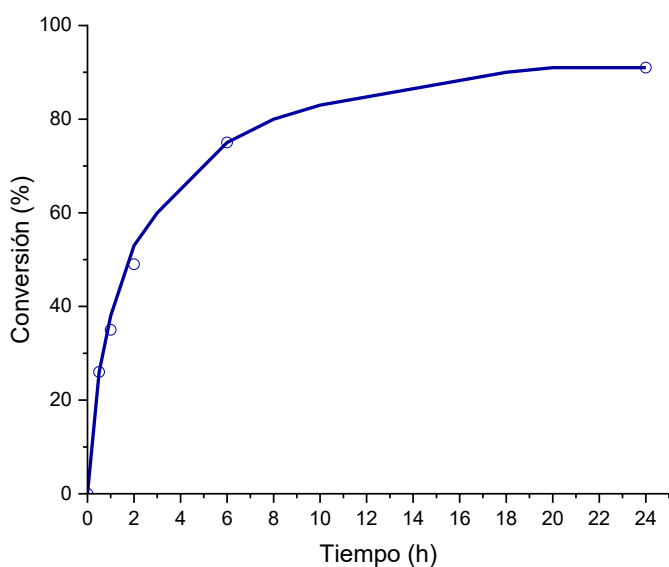


Figura A1.8 Cinética de la reacción de tioesterificación de ácido levulínico y butanotiol.

Anexo II: Información
complementaria asociada al
Capítulo 4

Difractogramas de los materiales CTF sintetizados

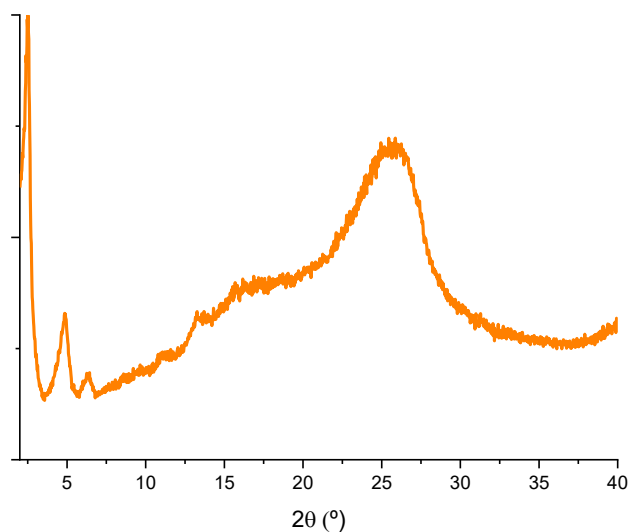


Figura A2.1 Difractograma del experimento 4.1.

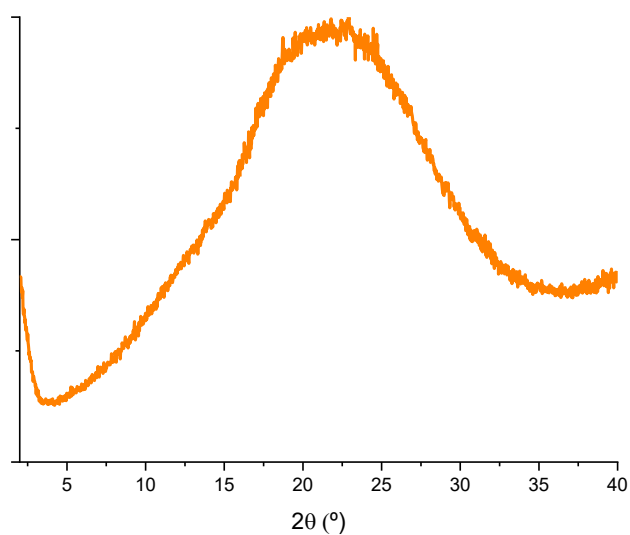


Figura A2.2 Difractograma del experimento 4.2.

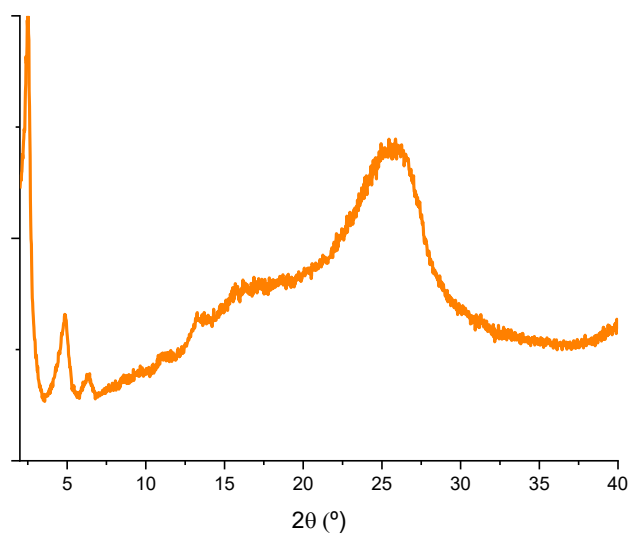


Figura A2.3 Difractograma del experimento 4.3.

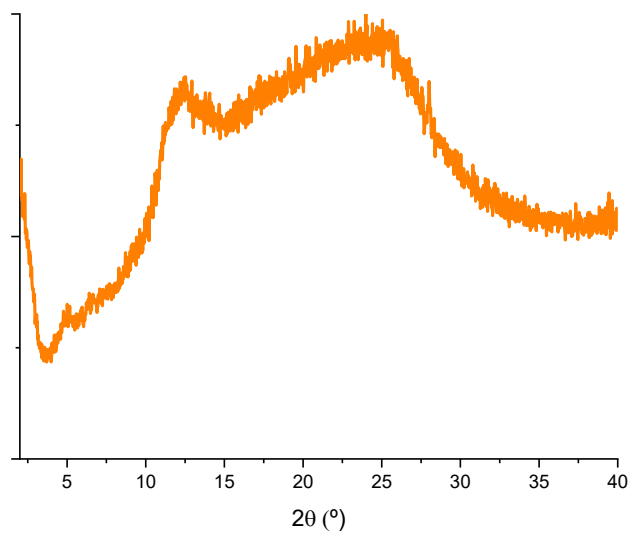


Figura A2.4 Difractograma del experimento 4.4.

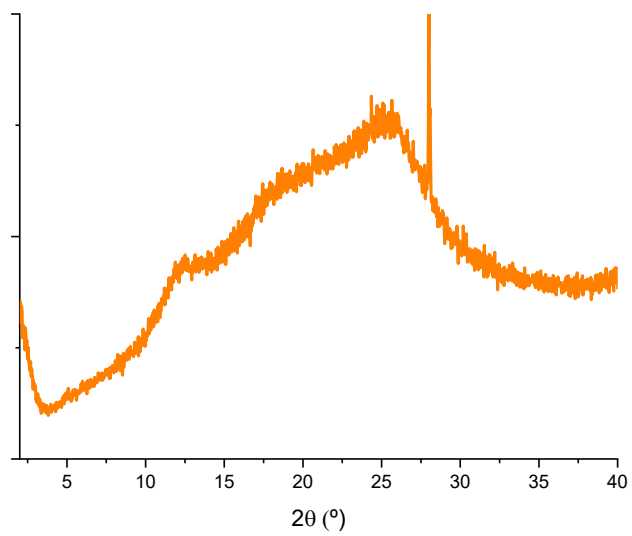


Figura A2.5 Difractograma del experimento 4.5.

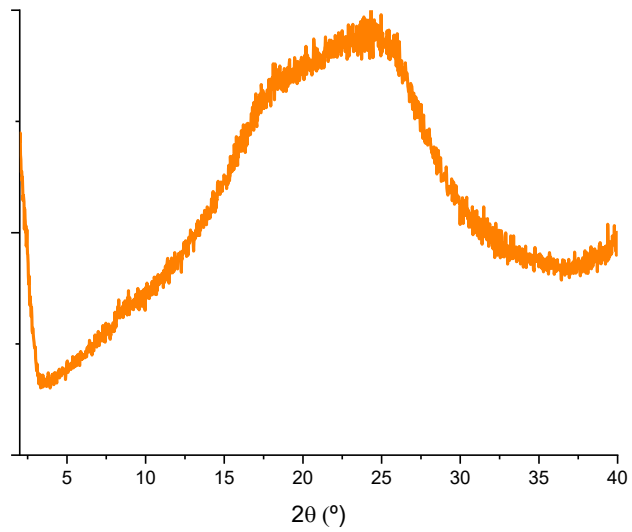


Figura A2.6 Difractograma del experimento 4.6.

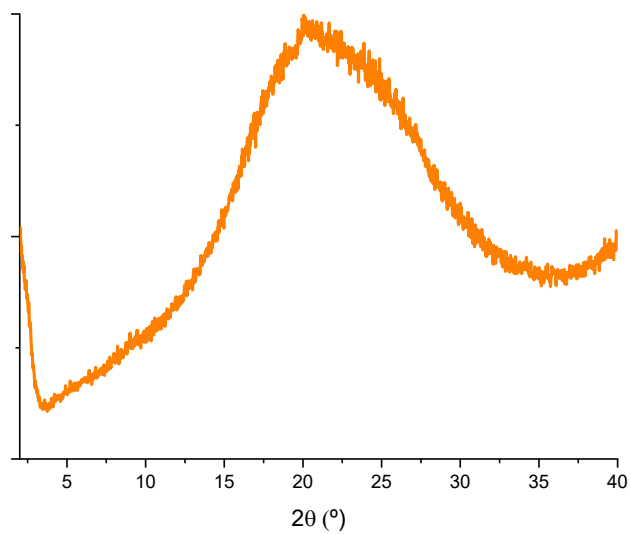


Figura A2.7 Difractograma del experimento 4.7.

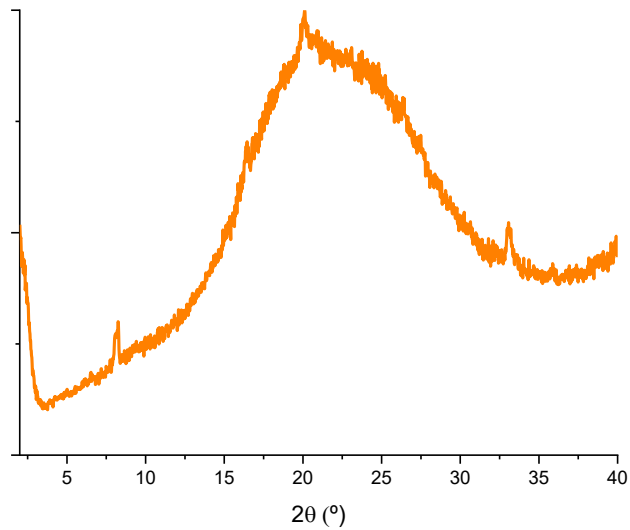


Figura A2.8 Difractograma del experimento 4.8.

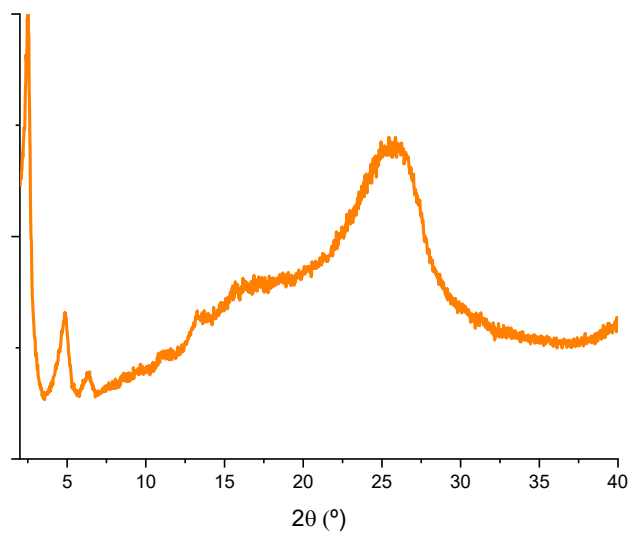


Figura A2.9 Difractograma del experimento 4.9.

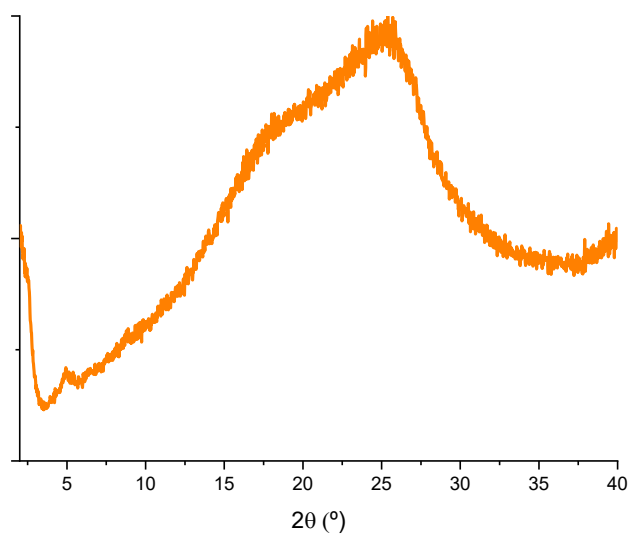


Figura A2.10 Difractograma del material TP-CTF tras los ciclos de reuso.

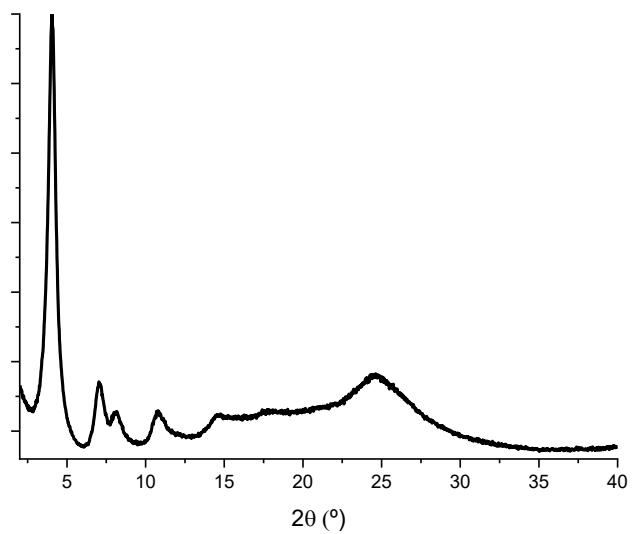


Figura A2.11 Difractograma del material CTF.

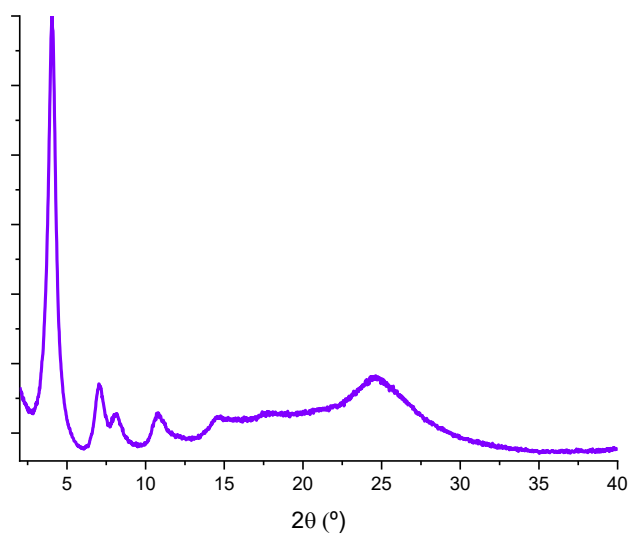


Figura A2.12 Difractograma del material Me-CTF.

Análisis elemental de los materiales CTF

Tabla A2.1 Análisis elemental de los materiales CTF y Me-CTF.

Material	N (%)	C (%)	H (%)	C:N exp.	C:N calc.
CTF	11,8	81,0	4,3	8,0	8,0
Me-CTF	14,8	73,2	5,1	5,8	6,0

Tabla A2.2 Análisis elemental del material TP-CTF previo y posterior a la catálisis.

Material	N (%)	C (%)	H (%)	S(%)	C:S exp.	C:S calc.	C:N exp.	C:N calc.
TP-CTF	12,5	65,8	3,4	14,6	12,0	12,0	6,1	6,0
TP-CTF usado	13,0	69,1	4,3	15,0	12,0	12,3	6,1	6,2

